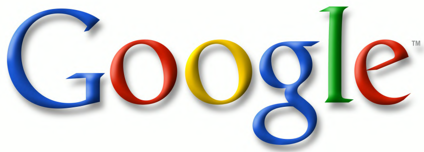


JAHRBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

RICHARD MEYER



JAHRBUCH DER CHEMIE.

JAHRBUCH DER CHEMIE.

BERICHT

ÜBER DIE

WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN

UND

ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. BECKURTS-BRAUNSCHWEIG, C. A. BISCHOFF-RIGA, E. F. DÜRRE-AACHEN, J. M. EDER-WIEN, P. FRIEDLAENDER-WIEN, C. HÄUSSERMANN-STUTTGART, F. W. KÜSTER-GÖTTINGEN, J. LEWKOWITSCH-MANCHESTER, M. MÄRCKER-HALLE, F. RÖHMANN-BRESLAU, K. SEUBERT-HANNOVER.

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD MEYER

BRAUNSCHWEIG.

VI. JAHRGANG. 1896.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1897.

VORWORT.

Der Plan des „Jahrbuches der Chemie“ hat bei der Bearbeitung des 6. Jahrganges keine wesentliche Aenderung erfahren. Nur wurde der Bericht über die Explosivstoffe mit demjenigen über die Brennstoffe und die anorganisch-chemische Technik zu einem Kapitel vereinigt. — Erfreulicherweise ist auch die Liste der Mitarbeiter dieselbe geblieben wie im vorigen Jahre.

Unter mehrfachen Bemerkungen aus den Kreisen der Leser, für welche der Herausgeber immer dankbar ist, sei es gestattet, hier auf eine mit wenigen Worten einzugehen. Sie bezieht sich auf den Umstand, dafs zuweilen ein und derselbe Gegenstand in verschiedenen Kapiteln des Jahrbuches behandelt wird. Dies kommt besonders bei biographischen Notizen und bei der Besprechung neuer literarischer Erzeugnisse vor. Selbstverständlich sind dem Herausgeber diese „Wiederholungen“ keineswegs entgangen; ja noch mehr: er hat dieselben häufig selbst und mit gutem Vorbedachte veranlafst. Ob dies ein Fehler ist, wird sich am besten an der Hand eines Beispiels ermessen lassen. In das abgelaufene Jahr fiel der allzu frühe Tod Eugen Baumann's. Seine Thätigkeit wurde von den Berichterstattern für organische, für physiologische und für pharmaceutische Chemie gewürdigt, wobei ein Jeder naturgemäfs den Antheil in den Vordergrund stellte, welchen der Verstorbene an der Fortentwickelung seines eigenen Wissenszweiges genommen hat. Hierdurch kommt ein individuelles Moment in die Darstellung, welches derselben hoffentlich nicht zum Nachtheile gereicht. — Aehnliches gilt von den

bibliographischen Besprechungen und noch von manchen anderen solcher „Wiederholungen“.

Oder sollte man dem Ganzen ein neues Kapitel voranstellen, in welchem Erscheinungen besprochen werden, welche nicht einem Sondergebiete allein angehören, sondern mehrere Zweige unserer Wissenschaft berühren? Dies würde wohl die äufsere Gleichförmigkeit erhöhen; aber gerade auf diese wurde bei der Begründung des Jahrbuches principiell verzichtet. Indem der Herausgeber es sich angelegen sein liefs, für jedes Kapitel einen Berichterstatter zu gewinnen, welcher das zu bearbeitende Material kritisch zu sichten und gewissermafsen mit seiner Persönlichkeit zu durchdringen vermag, glaubte er dann aber auch den einzelnen Mitarbeitern die weitgehendste Freiheit lassen zu müssen. Er hofft hiermit keinen Fehlgriff gethan zu haben.

Braunschweig, im Mai 1897.

Der Herausgeber:

Richard Meyer.

Verzeichnifs der Mitarbeiter.

Professor Dr. H. Beckurts-Braunschweig: Pharmaceutische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Professor Dr. C. A. Bischoff-Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. E. F. Dürre-Aachen: Metallurgie.

Professor Dr. J. M. Eder, K. K. Reg.-Rath, und E. Valenta-Wien: Photographie.

Professor Dr. P. Friedlaender-Wien: Chemische Technologie der Spinnfasern.

Professor Dr. C. Häufsermann-Stuttgart: Brenn- und Explosivstoffe; anorganisch-chemische Technik.

Professor Dr. F. W. Küster-Göttingen: Physikalische Chemie.

Dr. J. Lewkowitsch-Manchester: Technologie der Fette und Erdöle.

Professor Dr. M. Märcker, Geh. Reg.-Rath, und W. Naumann-Halle a. S.: Agriculturchemie; Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Professor Dr. Richard Meyer-Braunschweig: Theer- und Farbenchemie.

Professor Dr. F. Röhmann-Breslau: Physiologische Chemie.

Professor Dr. K. Seubert-Hannover: Anorganische Chemie.

INHALTSVERZEICHNISS.

XIV.

Physikalische Chemie.

Von

F. W. Küster.

In dem verflossenen Berichtsjahre war es einem der hervorragendsten Förderer der physikalischen Chemie, speciell der Elektrochemie, vergönnt, einen Tag der persönlichen Erinnerung zu feiern, den in gleicher Rüstigkeit zu erleben nur verhältnifsmäfsig wenig Forschern beschieden ist. Am 26. October 1896 waren es fünfzig Jahre geworden, dafs Wilhelm Hittorf an der Universität Bonn die Doctorwürde erlangte. Einen dem Jubilar aus diesem Anlafs gewidmeten Aufsatz von W. Ostwald findet der Leser in der Zeitschrift für Elektrochemie, Jahrgang 3, S. 161 und 162.

Das für unsere Wissenschaft wichtigste Begebnifs des hinter uns liegenden Jahres ist zweifelsohne die am 2. Juni 1896 erfolgte Eröffnung des „Instituts für physikalische Chemie und besonders Elektrochemie“ an der Universität Göttingen. Ist doch dieses Institut das erste und bisher einzige, das an einer deutschen Universität als lediglich den angegebenen Zielen dienend errichtet worden ist. Aus diesem Anlafs hat der Director desselben, W. Nernst, bei W. Knapp in Halle eine kleine Festschrift erscheinen lassen (25 Seiten), in welcher über Entstehung, Räumlichkeiten, Einrichtung und Ziele des Institutes kurz berichtet wird. Im Hinblick auf die erfreuliche Thatsache, dafs sich eine immer gröfser werdende Anzahl der chemischen Institute deutscher Universitäten nach Möglichkeit mit den für physikalisch-chemische Arbeiten erforderlichen Apparaten ausrüstet, wird das vorliegende Schriftchen besonders werthvoll dadurch, dafs auf Seite 16 bis 19 eine kurze Aufzählung derjenigen Apparate gegeben wird, mit welchen das junge Institut für wissenschaftliche Forschung und Vorlesungszwecke einstweilen ausgestattet ist.

Das Institut unterscheidet sich von den meisten anderen wissenschaftlichen Laboratorien dadurch, dafs es nur Vorgeschrittene aufnimmt, d. h. solche, die bereits eingehendere physikalische und chemische Studien hinter sich haben. Es soll ferner gleichzeitig zu Zwecken des Unterrichts und der Forschung dienen. Gegenwärtig bietet es Platz für etwa 30 Arbeitende, jedoch macht sich eine Erweiterung schon jezt als dringendes Bedürfnifs geltend.

Auch die bei der Eröffnung des Institutes vom Director desselben, W. Nernst, gehaltene Festrede „Die Ziele der physikalischen Chemie“ ist im Druck erschienen (Göttingen, bei Vandenhoeck und Ruprecht, 18 S. Preis 0,60 Mk.). In derselben wurden Wesen, Aufgaben und Ziele der physikalischen Chemie im Allgemeinen und das Arbeitsprogramm des Göttinger Institutes im Besonderen behandelt.

Literatur. Es ist immer ein verdienstliches Unternehmen, der Nachwelt das Bild eines Altmeisters der Wissenschaft zu erhalten. Ein solches Verdienst hat sich A. Mitscherlich erworben durch die Herausgabe des Buches „Gesammelte Schriften von Eilhard Mitscherlich. Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen“ (Berlin, bei Mittler und Sohn, 1896, XIV u. 678 S. Preis 14 Mk.). Den Physikochemiker werden aus dem Inhalte des werthvollen, gut ausgestatteten Buches besonders die Abhandlungen über Isomorphismus interessiren.

Von W. Ostwald's classischem „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ ist die erste Lieferung vom zweiten Theile des zweiten Bandes in der Stärke von 13 Bogen (mit 1 Figur, Preis 5 Mk.) erschienen. Das ganze Werk wird in drei bis vier Lieferungen gleicher Stärke im Laufe des Jahres 1897 abgeschlossen werden. Die vorliegende Lieferung enthält wesentlich nur als erstes Buch „Geschichte der Verwandtschaftslehre“. Vom zweiten Buch „Chemische Dynamik“ liegen erst wenige Seiten vor.

Von Lothar Meyer's „Die modernen Theorien der Chemie“ ist in 6. Auflage das erste Buch „Die Atome und ihre Eigenschaften“ erschienen (Breslau, bei Maruschke und Berendt, XVIII 171 S., mit 1 Curventafel. Preis 5,60 Mk.). Eine eigenthümliche Fügung des Schicksals wollte es, dafs der Verfasser am Nachmittage des Tages, an dessen Vormittage er das druckfertige Manuscript zur Post gegeben hatte, von dem unerbittlichen Tode ereilt wurde[1]), so dafs diese neueste Auflage der „Modernen Theorien“ leider unvollständig bleiben wird. Aber auch in dem vorliegenden ersten Buche hinterläfst

[1]) Siehe dieses Jahrb. 1895, S. 1.

uns der Verstorbene ein Werk, das als ausführliche und interessante Monographie über die Atome dauernden Werth besitzt.

Als neue Auflage von van't Hoff's „Etudes de dynamique chimique" hat E. Cohen ein Werk „Studien zur chemischen Dynamik" erscheinen lassen (Leipzig, bei Wilhelm Engelmann, VI u. 282 S., mit einem Vorwort von van't Hoff und 49 Figuren im Text. Preis 6 Mk.). Die vorliegende deutsche Bearbeitung bezweckt nicht allein, das vor 12 Jahren erschienene Werk van't Hoff's wiederzugeben, sondern auch die aus demselben hervorgegangenen Arbeiten mit der „Mutterschrift" als einheitliches Ganzes darzustellen, während auch manches bis dahin nicht Publicirte aufgenommen worden ist. Das Buch zerfällt in die folgenden Hauptabschnitte: Verlauf der chemischen Reaction. Einflufs der Temperatur auf die chemische Reaction. Gleichgewichtserscheinungen. Die Verwandtschaft.

Der „Leitfaden der praktischen Physik; mit einem Anhange: Das absolute Mafssystem" von F. Kohlrausch ist in 8. Auflage erschienen (Leipzig, bei Teubner, 1896. Preis 7 Mk., XXIV u. 492 S.). Es erscheint in jeder Hinsicht genügend, auf die neue Auflage des allbekannten Buches hingewiesen zu haben. Den Referenten hat es mit ganz besonderer Genugthuung erfüllt, dafs der Verfasser jetzt die Atomgewichtstabelle auf Sauerstoff = 16 bezieht — ein Vorgehen, das für die praktische Physik seine Wirkung nicht verfehlen wird.

Von G. Bodländer ist der die anorganische Chemie umfassende erste Band eines auf zwei Bände berechneten „Lehrbuches der Chemie für Studirende und zum Selbstunterricht" erschienen (Stuttgart, bei Ferdinand Enke, VIII u. 660 S., mit 25 Textfiguren. Preis 12 Mk.), den jeder Physikochemiker mit besonderem Interesse zur Hand nehmen wird; denn gleich im ersten Satze zum Vorworte seines Buches hebt der Verfasser sein Bestreben hervor, „die in den letzten Jahren auf dem Gebiete der physikalischen Chemie gemachten Fortschritte dem chemischen Unterrichte in weitem Umfange nutzbar zu machen". Auf Einzelheiten des in mehrerer Hinsicht interessanten Buches kann hier leider aus Platzmangel nicht eingegangen werden. Der Autor macht in demselben leider den Versuch, ein neues System von Atomgewichtszahlen mit der Grundlage Sauerstoff gleich 15,88 einzuführen. Im Interesse unserer Wissenschaft ist es zu wünschen, dafs dieser Versuch gründlich misslingt.

Eine der für den Chemiker interessantesten Erscheinungen vom Büchermarkt des verflossenen Jahres dürfte unstreitig das Werk „Chemische Mineralogie" von R. Brauns sein (Leipzig, bei Chr. H. Tauchnitz, XIV u. 460 S., mit 32 Abbildungen. Preis 8 Mk.). Besonders der Vertreter der physikalischen Chemie

wird das Buch nur mit gröſster Befriedigung aus der Hand legen, insofern es ihm fast in jedem Capitel zeigt, wie weitgehend und mit welch glänzendem Erfolge man die Errungenschaften der physikalischen Chemie zur Lösung zahlreicher Probleme der chemischen Mineralogie heranzuziehen beginnt. In der That, keiner der Verfasser rein chemischer Lehrbücher, anorganischer sowohl wie organischer, hat es bisher so wie hier der Mineraloge verstanden, seinen Stoff im Lichte der modernen chemischen Theorien darzustellen. Auf Einzelheiten des Buches kann an dieser Stelle aus Mangel an Platz nicht eingegangen werden.

Ein „Handbuch der Elektrochemie" hat F. B. Ahrens, herausgegeben (Stuttgart, bei F. Enke, IV u. 540 S. mit 281 Abbildungen. Preis 13 Mk.). Dasselbe ist wesentlich eine nach möglichster Vollständigkeit trachtende Zusammenstellung der Anwendungen, welche die Elektricität in der Chemie bisher gefunden hat.

Als 7. Band der „Encyklopädie der Elektrochemie" wurde von B. Neumann ein kleines Werk „Die Elektrolyse als Hülfsmittel in der analytischen Chemie" herausgegeben (Halle, bei W. Knapp, 41 S. Preis 2 Mk.). Der inmitten der Praxis stehende Verfasser hat es sich zur Aufgabe gemacht, kritisch zu prüfen, in welchen Fällen die quantitative Analyse durch Elektrolyse in der Praxis mit wirklichem Vortheil anzuwenden ist. In der Praxis anwendbar sind nur solche Methoden, welche in möglichst kurzer Zeit und unter Aufbietung von möglichst wenig Arbeit zu möglichst genauen Resultaten führen. Der Verfasser verwirft deshalb fürs erste schon einmal alle die zahlreichen Methoden, welche nur „über Nacht" Resultate liefern, deren Ausführung 12 bis 24 und mehr Stunden erfordert. Im Allgemeinen gehören hierher die Methoden, bei welchen das abzuscheidende Metall in der Form eines complexen Salzes in Lösung ist. Der Verfasser kommt schlieſslich zu dem Resultat, daſs im Grunde nur ein kleiner Theil der zu quantitativen Bestimmungen durch Elektrolyse vorgeschlagenen Methoden für den Praktiker von wirklichem Werth ist.

K. Elbs' kleine Schrift „Die Accumulatoren, eine gemeinfaſsliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistung und Behandlung" ist in zweiter, vermehrter und verbesserter Auflage erschienen (Leipzig, bei J. A. Barth, 46 S.) und wird sich seiner bekannten Vorzüge wegen gewiſs auch noch fernerhin Freunde erwerben.

In dem „Jahrbuch der Elektrochemie" (2. Jahrgang, Halle, bei W. Knapp, VII u. 300 S., mit 197 Figuren im Text. Preis 12 Mk.) ist auch in diesem Jahre wieder ein in seinem wissenschaftlichen Theile (S. 3 bis 36) von W. Nernst, im technischen Theile (S. 39 bis 283) von W. Borchers bearbeiteter, sehr werth-

voller Bericht über die Fortschritte des Jahres 1895 auf dem Gebiete der Elektrochemie erschienen.

A. Neuburger hat sich der dankenswerthen Mühe unterzogen, einen Kalender für Elektrochemiker sowie technische Chemiker und Physiker herauszugeben (Berlin, Fischer's technologischer Verlag M. Krayn, 702 u. 320 S., mit zahlreichen Abbildungen. Preis 5 Mk.). Der Kalender ist ganz so eingerichtet, wie der bekannte „Chemikerkalender“ von Biedermann. Sein Haupttheil enthält die folgenden Abschnitte: I. Mathematik (S. 131 bis 166); II. Physik (S. 167 bis 212); III. Technische Mechanik und Maschinen (S. 213 bis 252); IV. Brennmaterialien, Feuerung und Wärmeleitung (S. 253 bis 272); V. Elektrotechnik (S. 273 bis 337); VI. Chemie (S. 338 bis 441); VII. Elektrochemie (S. 442 bis 682). Die Beilage enthält einen von M. Krüger verfafsten Aufsatz „Ueber die Einrichtung elektrochemischer Laboratorien“ (S. 3 bis 130); VIII. Gesetze und Verordnungen (S. 133 bis 280); IX. Gemeinnütziges (S. 281 bis 320). Wie man sieht, bietet das für einen Kalender etwas sehr umfangreiche Werk auf mehr als 1000 S. eine aufserordentliche Fülle werthvollen Materials und es ist wohl kaum zu bezweifeln, dafs dasselbe für den Elektrochemiker ein ebenso unentbehrlicher und zuverlässiger Berather werden wird, wie es der „Chemikerkalender“ für den Chemiker schon längst geworden ist.

Unter dem Titel „The Journal of Physical Chemistry“ wird in Zukunft in Amerika (Cornell-University, Ithaca, N.-Y.) von W. D. Bancroft und J. E. Trevor eine neue Zeitschrift herausgegeben. Wenn diese Thatsache an sich auch zweifelsohne als ein erfreuliches Zeichen dafür gelten mufs, dafs die physikalische Chemie in Amerika die ihr gebührende Pflege und Beachtung gefunden hat, so dürfte andererseits ein grofser Nachtheil darin zu erblicken sein, dafs man in Zukunft nicht mehr so gut wie alle wichtigeren Arbeiten aus dem Gebiete der physikalischen Chemie in der Ostwald'schen Zeitschrift vereinigt finden wird.

In Friedel's Institut herrscht die löbliche — übrigens auch in deutschen Laboratorien übliche — Sitte, die Studirenden durch zusammenfassende Vorträge mit den wichtigsten Fragen bekannt zu machen, welche die Wissenschaft gerade beschäftigen. Diese Vorträge wird Friedel nun in Zukunft durch G. F. Jaubert unter dem Titel „Les Actualités chimiques; Revue des progrès de la chimie pure et appliquée“ herausgeben lassen, und zwar sechsmal im Jahre. Die erste Nummer von 68 S. Inhalt ist bereits erschienen. (Paris, bei G. Carré, 1896. Preis 16 Francs für ein Jahr.)

Hülfsmittel. H. Landolt[1]) hat „Ueber eine veränderte Form des Polarisationsapparates für chemische Zwecke" berichtet, die er von der Firma Schmidt und Haensch, Berlin, habe ausführen lassen. Der bekannte grofse Landolt'sche Apparat besitzt eine ganze Reihe von Einrichtungen, die sich als überflüssig erwiesen haben, während andere, wünschenswerthe Einrichtungen an ihm fehlen. Durch Fortlassung alles Entbehrlichen hat sich der Preis des neuen Apparates auf etwa 300 bis 350 Mk. ermäfsigt, während der alte je nach Ausstattung 1050 bis 1350 Mk. kostete. Der Analysator wird jetzt nicht mehr mit Mikrometerschrauben, sondern nur noch mit einem Hebel bewegt. Wegen der aufserordentlichen Schärfe der Einstellung bei Benutzung des jetzt verwendeten dreitheiligen Lippich'schen Polarisators konnte die Röhrenlänge auf 300 mm reducirt werden. Das Stativ des Apparates ist aufserordentlich vereinfacht, auch ist eine Einrichtung getroffen, die gestattet, das Drehungsvermögen von Substanzen bei niedrigen, aber auch bei beliebig hohen Temperaturen zu untersuchen, so dafs selbst hoch schmelzende Substanzen als homogene Flüssigkeit zur Anwendung gelangen können. Als Lichtquelle dient zweckmäfsig die Auerlampe unter Anwendung von Strahlenfiltern[2]).

J. Precht[3]) hat eine Abänderung der von Babo'schen Wasserquecksilberluftpumpe zur Erzeugung hoher Luftverdünnungen beschrieben, welche sich von dem durch F. Krafft und W. A. Dyes[4]) bekannt gewordenen Modell wesentlich dadurch unterscheidet, dafs an Stelle einiger Kautschukverbindungen Glasschliffe angebracht wurden. Die Pumpe arbeitet mit nur 50 ccm Quecksilber und evacuirt sich binnen zwei Minuten so weit, dafs man mit gewöhnlichen Hülfsmitteln in den 30 mm weiten Schenkeln des Quecksilbermanometers keine Niveaudifferenz mehr nachweisen kann. Um einen Raum von 1000 ccm Inhalt ebenso weit zu entleeren, gebraucht sie 30 Minuten Zeit. Als die Pumpe in einem Falle zwei Stunden lang gearbeitet hatte, konnte mit Hülfe des Mac Leod'schen Manometers nur noch ein Druck von 0,00071 mm Quecksilber oder etwa 1 millionstel Atmosphäre nachgewiesen werden, so dafs die Pumpe trotz ihrer Handlichkeit hinter den besten grofsen Modellen nicht zurücksteht und dem Chemiker ausgezeichnete Dienste leisten kann. Sie wird von C. Desaga in Heidelberg angefertigt.

Für das „Beckmann'sche Thermometer" theilt F. Grützmacher[5]) in einer Arbeit „Ueber Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung" eine werthvolle Correctionstabelle mit.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3102—3104 (1895). — [2]) Siehe dieses Jahrb. 4, 12. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1143—1145 (1896). — [4]) Siehe dieses Jahrb. 5, 000. — [5]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 16, 171—178.

Von Ampola und Rimatori ausgeführte Versuche[1]) haben ergeben, dafs Dimethylanilin ein für kryoskopische Versuche recht brauchbares Lösungsmittel ist, und zwar verhält er sich ähnlich wie aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Halogen- und Nitrosubstitutionsproducte. Bei seiner Anwendung bleibt allerdings zu beachten, dafs es wegen eintretender Salzbildung für die Molekulargewichtsbestimmung von Säuren keine Verwendung finden darf.

Für Solche, die sehr reinen Wassers für Leitfähigkeitsbestimmungen oder dergleichen bedürfen, werden Versuche von G. A. Hulett[2]) Ueber die Reinigung des Wassers durch Destillation von Interesse sein.

Ein für den messenden Elektrochemiker äufserst werthvolles Instrument ist das von F. Dolezalek und W. Nernst[3]) beschriebene Quadrantenelektrometer neuer Form, das als Ladungsapparat eine kleine Zamboni'sche Säule, an einem Quarzfaden hängend, enthält. Dasselbe übertrifft das Quadrantenelektrometer an Empfindlichkeit etwa um das Hundertfache und seine Capacität ist nur etwa 1 Millionstel von der des Capillarelektrometers. Auch ist es jederzeit gebrauchsfertig, bedarf keiner vielzelligen Ladungsbatterie und ist nach der Arretirung bequem transportabel.

Die für den messenden Physikochemiker so wichtigen Widerstände sind von B. Feufsner und St. Lindeck[4]) in zwei Abhandlungen über Die elektrischen Normalwiderstände der physikalisch-technischen Reichsanstalt eingehend besprochen worden. Aus mitgetheilten Versuchen kann man ersehen, dafs es wohl möglich ist, Widerstände bis auf einige Millionstel ihres Werthes zu vergleichen. Die aus Manganin gefertigten Widerstände ändern sich innerhalb mehrerer Jahre meist noch nicht um 0,01 Proc.

Ein recht brauchbarer „Spannungsregulator für Thermosäulen" ist von H. Danneel[5]) beschrieben worden. Derselbe beruht auf dem Princip, dafs bei schwankendem Gasdrucke ein Elektromagnet, der von der Thermosäule gespeist wird, die Gaszufuhr regulirt.

---

[1]) Atti Acc. dei Lincei Rendic. I, 264—269 (1896). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 297—301. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 1—3. — [4]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1895, S. 394—400 und 425—433. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 81—82.

Stöchiometrische Untersuchungen.

Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Die ausgedehnten Arbeiten Morley's „Ueber die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältnifs ihrer Atomgewichte"[1]) sind ausführlich in deutscher Uebersetzung publicirt worden. Theil I: Ueber die Dichte des Sauerstoffs[2]) ergab als Gewicht von 1 Liter Sauerstoff 1,42900 + 0,000034 g. Theil II: Ueber die Dichte von Wasserstoff[3]) ergab 0,089873 + 0,0000027 g. Theil III: Ueber die volumetrische Zusammensetzung des Wassers[4]): 1 Vol. Sauerstoff verbindet sich mit 2,00269 Vol. Wasserstoff. Theil IV: Synthese des Wassers aus gewogenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff[5]); der Verfasser findet das Atomgewicht des Wasserstoffs zu 1,0076.

Die Versuche, mathematische Beziehungen zwischen den Atomgewichtszahlen aufzustellen, sind durch eine Arbeit M. Toepler's „Zur Structur der Atomgewichtsscala"[6]) um einen vermehrt worden.

Stöchiometrie der Gase.

Von H. Biltz[7]) sind die Dampfdichten einiger anorganischer Substanzen bei sehr hohen Temperaturen nach dem Victor Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren ausgeführt worden. Der Verfasser giebt die gefundenen Dichten merkwürdiger Weise immer noch bezogen auf Luft als Einheit an. Es dürfte doch wohl zeitgemäfser sein, consequent auf das Normalelement Sauerstoff = 32 zurückzugreifen, wodurch Dichte und Molekulargewicht zusammenfielen, was der Uebersichtlichkeit nur zu statten kommen würde. Wenn ich erfahre, dafs die Dichte des Zinks zu 2,64 gefunden wurde (Luft = 1), so weifs ich damit ohne Weiteres noch nichts anzufangen, wenn ich aber lese, die Dichte des Zinks würde zu 76,7 (Sauerstoff = 32) gefunden, so sagt mir diese Zahl ohne Weiteres, dafs unter den herrschenden Bedingungen die Moleküle des Metalles grofsentheils aus einzelnen Atomen (Zn = 65,4) bestanden. — Bei etwa 1700° wurde gefunden Arsen $D = 5{,}30$, 5,54 und 5,39; As_2 verlangt 5,20. Thallium $D = 14{,}77$; $Tl_2 = 14{,}11$. Cadmium $D = 4{,}34$ und 4,38; $Cd_1 = 3{,}87$; Zink $D = 2{,}64$; $Zn = 2{,}25$. Selen $D = 5{,}54$: $Se_2 = 5{,}53$. Tellur $D = 9{,}13$; $Te_2 = 8{,}83$. Für das Arsentrioxyd

---

[1]) Vergl. dieses Jahrb. 1895, S. 12. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 68—130. — [3]) Ibid. 20, 242—271. — [4]) Ibid. 20, 417—434. — [5]) Ibid. 20, 434—455. — [6]) Separatabzug ohne Quellenangabe, 10 S. — [7]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 385—430.

wurde eine ganze Reihe von Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Es wurde gefunden bei 1800° $D = 6,93$; bei 1732° $D = 7,82$; bei 1584° $D = 8,80$ und 8,83; bei 1450° $D = 9,41$; bei 1256° $D = 12,36$, bei 1059° = 12,72, 12,77 und 12,83; bei 851° $D = 13,15$; bei 769° $D = 12,62$ und bei 518° $D = 13,71$ und 14,14. Auch die Bestimmung nach Dumas ergab bei 518° $D = 13,92$. Die Formel As_2O_3 verlangt 6,84 und As_4O_6 verlangt 13,68. Aus der Siedepunktserhöhung des Wassers ergaben sich Molekulargewichte zwischen 120 und 145, woraus der Autor auf eine Formel $H_3AsO_3 = 126$ schliefst, wobei jedoch der Autor die Jonisation nicht in Anrechnung gebracht hat. Lösungen in Nitrobenzol ergaben nach der Siedemethode Molekulargewichte von 383 bis 448 statt 396 für As_4O_6. Versuche, die Dampfdichten der Alkalimetalle und des Magnesiums zu bestimmen, führten leider nicht zum Ziel.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

A. Bartoli[1]) hat die Compressibilitätscoëfficienten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} bestimmt und gefunden, dafs diese Coëfficienten für die Verbindungen C_6H_{14} bis $C_{16}H_{34}$ in sehr regelmäfsiger Weise von 0,0001592 bis 0,0000754 abnehmen.

Zu sehr bemerkenswerthen Resultaten kam Kuenen[2]) in einer Untersuchung: „Ueber die Condensation und die kritischen Erscheinungen der Mischungen von Aethan und Stickstoffoxydul“. Die Mehrzahl der beobachteten Erscheinungen war recht complicirt, wenn sie auch den aus der van der Waals'schen Theorie zu ziehenden Folgerungen nicht widersprachen. Besonders hervorzuheben ist, dafs die kritischen Temperaturen der mehr als 10 Proc. Aethan enthaltenden Mischungen nicht zwischen den kritischen Temperaturen von reinem Aethan und reinem Stickstoffoxydul liegen, was einem bekannten Satze Pawlewski's widerspricht, nach welchem die kritische Temperatur eines Flüssigkeitsgemisches aus der procentischen Zusammensetzung des Gemisches und den kritischen Temperaturen der Componenten nach der Gesellschaftsrechnung berechenbar sein soll[3]).

In zwei Abhandlungen „Siedetemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichtes“[4]) und „Sublimationstemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichtes“[5]) theilten F. Krafft und H. Weilandt eine Anzahl interessanter Beobachtungen mit, welche sie machten, als sie an der Quecksilberluftpumpe unter sehr kleinen Drucken die verschiedensten Substanzen destillirten resp.

[1]) Gazz. chim. 26 [1] 466—471. — [2]) Phil. Mag. (5) 40, 173—194. — [3]) Siehe W. Ostwald, Allg. Chem. 1, 340. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1316—1328 (1896). — [5]) Ibid. 29, 2240—2245 (1896).

sublimirten. Der Druck in den Apparaten wurde mit Hülfe näher beschriebener v. Babo'scher Pumpen so weit verringert, dafs Kathodenlicht zur vollen Ausbildung gelangte. Die Versuche ergaben nun, dafs die sämmtlichen studirten Substanzen im Vacuum des Kathodenlichtes Siedepunkte resp. Sublimationstemperaturen zeigen, die durchschnittlich 80 bis 100° niedriger liegen, als diejenigen Temperaturen, welche an den bestwirkenden Wasserstrahlluftpumpen beobachtet werden. Es sieden resp. sublimiren deshalb im Vacuum des Kathodenlichtes noch sehr viele Substanzen vollständig unzersetzt, die bisher als nicht flüchtig galten — ein für den praktisch arbeitenden Chemiker sicher werthvolles Resultat.

Von F. Zecchini[1]) ist eine neue Formel als Ausdruck der specifischen Brechung der Flüssigkeiten aufgestellt worden. Die Formel lautet $\frac{n^2-1}{(n^3+2)d}$; sie ist in mancher Hinsicht den älteren Formeln überlegen, in anderer Hinsicht (Temperatureinflufs) aber wird sie wieder von jenen übertroffen, so dafs der Verfasser selbst sich nicht entschliefsen kann, ihre Annahme zu empfehlen. Der Referent glaubt, dafs überhaupt nie eine derartige Formel den an sie zu stellenden Anforderungen wird genügen können, weil die Lichtbrechung zweifelsohne noch von so manchen Factoren beeinflufst wird, die in den Formeln unberücksichtigt bleiben.

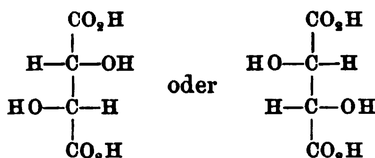
M. Le Blanc und P. Rohland[2]) haben eine sehr eingehende Untersuchung angestellt „Ueber den Einflufs, welchen die elektrolytische Dissociation, der Wechsel des Aggregatzustandes und des Lösungsmittels auf das Lichtbrechungsvermögen einiger Stoffe ausüben“. Die Autoren fassen ihre Resultate in die folgenden Sätze zusammen: Die auf Grund früherer Messungen aufgestellte Ansicht, dafs dem Wasserstoffion ein grösseres Brechungsvermögen als dem in der nicht dissociirten Molekel vorhandenen Atom zugeschrieben werden mufs, ist durch neue Messungen bestätigt worden. Ein Widerspruch gegen diese Annahme liegt bisher nicht vor. Für die Hydroxylgruppe konnte ein gleicher Unterschied nicht nachgewiesen werden. Auf Grund wahrscheinlicher Voraussetzungen konnte auf zwei unabhängigen Wegen der Werth für das Brechungsvermögen eines einzelnen Ions berechnet werden; die Uebereinstimmung war befriedigend. Beim Uebergang aus dem festen in den gelösten Zustand ändert sich das Brechungsvermögen vieler Salze, und zwar wird es sowohl kleiner als auch gröfser. Als Grund hierfür müssen zwei Ursachen angesehen werden: die eintretende Dissociation und der sonstige Einflufs des Lösungsmittels. Dafs der Dissocia-

---

[1]) Gazz. chim. 25 [2], 279—284. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 261—286.

tionsgrad auch der Salze auf das Brechungsvermögen einen Einfluſs haben kann, zeigt der Vergleich der Cadmium- und Quecksilbersalze mit den stark ionisirten Verbindungen, und daſs auch bei gleich bleibender Dissociation nur bei Aenderung des Lösungsmittels eine Aenderung der Refraction mitunter eintritt, lehren die Untersuchungen einiger Salze in verschiedenen Lösungsmitteln. Im Allgemeinen ergab die n- und die n^2-Formel dieselben Beziehungen.

Eine für die gesammte Auffassung der Drehung der Ebene des polarisirten Lichtes durch Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoff wichtige Frage ist durch eine Arbeit Emil Fischer's über die „Configuration der Weinsäure"[1]) entschieden worden. Da alle stereochemischen Betrachtungen von der Weinsäure ihren Ausgang genommen haben, so bildet bislang die Unsicherheit über die Configuration der d-Weinsäure die empfindlichste Lücke im ganzen stereochemischen System. Denn nach den bisher bekannten Thatsachen liess sich nicht entscheiden, ob dieser d-Weinsäure die Formel



zukommt. Auf Grund gewisser Beziehungen der Säure zur Rhamnose schlieſst nun der Autor, daſs der d-Weinsäure die an erster Stelle wiedergegebene Formel gebührt.

Eine sehr merkwürdige und interessante Beobachtung „Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden" wurde von P. Walden[2]) gemacht. Behandelt man Linksäpfelsäure mit Phosphorpentachlorid, so erhält man Rechtschlorbernsteinsäure, die durch feuchtes Silberoxyd in Rechtsäpfelsäure, den optischen Antipoden der Ausgangssubstanz, übergeht. Wird diese Rechtsäpfelsäure wieder mit Phosphorpentachlorid in Reaction gebracht, so entsteht Linkschlorbernsteinsäure, die nun ihrerseits mit feuchtem Silberoxyd das Ausgangsmaterial, die Linksäpfelsäure, zurückgiebt. Es wird so also ein vollständiger Kreisprocess durchgemacht, der die optischen Antipoden mit einander verbindet, und zwar sind diese Reactionen die weitaus überwiegenden, stellenweise fast quantitativ verlaufenden, nicht etwa Nebenreactionen.

Cazeneuve hatte schon früher beobachtet, daſs das Drehungsvermögen des α-Mononitrocamphers in benzolischer Lösung in sehr hohem Grade von der Concentration der Lösungen abhängig ist. Diese einstweilen noch unverständliche Thatsache wurde

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1377—1383 (1896). — [2]) Ibid. **29**, 133—136 (1896).

nun zunächst von M. Pescetta[1]) bestätigt. In alkoholischer Lösung dreht die Substanz weit weniger, als in Benzollösung, auch ist der Einfluſs der Concentration hier ein weit geringerer. Der α-Mononitrocampher besitzt übrigens, wie diesbezügliche Bestimmungen ergaben, in allen in das Bereich der Untersuchung gezogenen Lösungen das normale Molekulargewicht, so daſs die Aenderung der Drehung mit der Concentration nicht auf den Zerfall complexerer Moleküle zurückgeführt werden darf.

Man hat angenommen, daſs sich die optischen Effecte mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome in einer Molekel algebraisch summiren und Ph. A. Guye und Ch. Goudet[2]) erbringen in zwei Arbeiten „Neue Beispiele für die Superposition der optischen Effecte von asymmetrischen Kohlenstoffatomen“ und „Die optische Superposition von sechs asymmetrischen Kohlenstoffatomen in demselben activen Molekül“ neue Belege für die Richtigkeit dieser Annahme. Der Referent kann trotzdem nicht glauben, daſs diese Effecte stets rein additiv zu Stande kommen sollen, constitutive Einflüsse werden sich sicher auch mehr oder weniger bemerklich machen.

R. Nasini und G. Gennari[3]) haben zahlreiche und sehr interessante Beobachtungen über Anomalien in der Rotationsdispersion der Aepfelsäure gemacht und eingehend erörtert, wodurch diese Anomalien wohl bedingt sein könnten. Es ergab sich jedoch, daſs weder die Annahme von elektrolytischer Spaltung, noch von Bildung complexer Moleküle, noch von Molekularverbindungen zwischen der Säure und ihren Lösungsmitteln oder dergl. zur Erklärung der Phänomene herangezogen werden dürfen, so daſs schlieſslich nur die Annahme „specieller Wirkungen“ der Lösungsmittel übrig bleibt, wie das z. B. auch schon Landolt und van't Hoff angenommen haben. Im Anschluss an diese Arbeit hat G. Gennari[4]) die Rotationsdispersion des Nicotins und seiner Salze untersucht. Es ergab sich, daſs das Nicotin in Lösung seinen Dispersionscoëfficienten unverändert behält, wie die Natur des Lösungsmittels und die Concentration auch sein mag, und daſs die Nicotinsalze ein kleineres Dispersionsvermögen haben, als das reine oder gelöste Nicotin. Besonders interessant verhält sich das Acetat, das bei mittleren Concentrationen anomale Dispersion zeigt, gerade wie die Aepfelsäure. Eingehende Studien zeigten, daſs der Grund für die Anomalie der Dispersion darin zu suchen ist, daſs in diesen Lösungen das Acetat theilweise hydrolytisch gespalten ist. (A. Biot's Ansicht über die Anomalien in der Dispersion der Weinsäure.)

---

[1]) Gazz. chim. **25** [2], 418—423. — [2]) Compt. rend. **121**, 827—829 und **122**, 932—934. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 113—129. — [4]) Ibid. **19**, 130—134.

D. Marshall und W. Ramsay[1]) haben eine Methode zur directen Vergleichung der Verdampfungswärmen verschiedener Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten ausgearbeitet. Das Princip der fraglichen Methode beruht darauf, dafs den genau auf den Siedepunkt erhitzten Flüssigkeiten genau gleiche Wärmemengen zugeführt werden, die Verdampfungswärmen sind dann den verdampften Flüssigkeitsmengen umgekehrt proportional. Die Flüssigkeiten wurden in üblicher Weise dadurch genau auf ihren Siedepunkt erhitzt, dafs sie von ihrem eigenen Dampf von Atmosphärenspannung umspült wurden. Die gleichen Wärmemengen wurden ihnen weiter dadurch zugeführt, dafs in jede der zu vergleichenden Flüssigkeiten einer von zwei ganz gleichen Kohlenwiderständen eingesenkt war, durch welche beide gleichzeitig der nämliche elektrische Strom geschickt wurde. Als Vergleichsflüssigkeit diente Benzol, dessen latente Verdampfungswärme von H. Griffiths und D. Marshall[2]) sehr sorgfältig bestimmt worden war. Für das Temperaturintervall von 20 bis 50° ergab sich für 1 g Benzol die latente Verdampfungswärme $L = 107{,}05 - 0{,}158\,t$ cal. t ist die Temperatur, cal. die Calorie bei 15°. Unter der Voraussetzung, dafs die Gleichung für L bis zur Siedetemperatur des Benzols (80,20°) richtig bleibt, wäre also die latente Verdampfungswärme von 1 g Benzol bei seinem Siedepunkte 94,37 cal. Auf diesen Werth stützen sich die Angaben der folgenden Zusammenstellung, deren Unsicherheit nach Ansicht des Verfassers höchstens 1 Proc. beträgt.

	L	t	$\frac{M.L}{T}$
Benzol	94,4	80,2	20,65
Toluol	86,8	110,8	20,61
m-Xylol	82,8	138,5	21,03
Wasser	536,6	100,0	25,64
Alkohol	216,5	78,2	28,09
Essigsäure	97,0	118,5	14,72
Methylformiat	110,1	31,8	21,45
Aethylformiat	94,4	54,3	21,13
Methylacetat	97,0	57,1	21,53
Propylformiat	90,2	80,9	22,38
Aethylacetat	88,1	77,15	21,93
Methylpropionat	89,0	79,7	21,99
Propylacetat	83,2	101,25	22,45
Aethylpropionat	81,8	99,2	22,22
Methylbutyrat	79,7	102,7	21,43
Methylisobutyrat	75,0	92,3	20,74

[1]) Phil. Mag. (5) **41**, 38—52. — [2]) Ibid. (5) **41**, 1—27.

Die mechanische Wärmetheorie giebt eine Beziehung, mit deren Hülfe man aus dem Ausdehnungscoëfficienten und der specifischen Wärme bei constantem Druck die Temperaturänderung ableiten kann, welche ein Stoff bei adiabatischer Temperaturänderung erleidet. Die bisherigen, in dieser Richtung unternommenen Experimentaluntersuchungen hatten einen mehr orientirenden Charakter, indem es noch nicht gelungen war, die durch Compression erzeugten Aenderungen der Temperatur so rasch zu messen, dafs der Einflufs des Wärmeabflusses vernachlässigt werden konnte. K. Rogóyski und G. Tammann[1]) versuchten deshalb die Temperaturmessung auf Leitfähigkeitsbestimmungen zu gründen. Wenn diese Methode auch günstigsten Falls nur noch 1 Centigrad zu messen gestattet und auch sonst wohl nicht ganz einwandsfrei ist, so stehen die mit ihrer Hülfe erhaltenen Resultate doch mit der Messung im Allgemeinen in ziemlich guter Uebereinstimmung, einzelne Abweichungen allerdings sind bedenklich grofs.

Stöchiometrie der Lösungen.

L. Mond, W. Ramsay und J. Shields[2]) haben eine sehr sorgfältige und umfangreiche Untersuchung „Ueber die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz" ausgeführt. Zunächst mit Platinschwamm und Platinfolie angestellte Versuche bestätigen die alten Angaben Graham's, dafs das Metall in diesen Formen nur einige Volumina der Gase aufzunehmen vermag, und dafs zudem noch die Resultate sehr von der zufälligen Beschaffenheit des Materials abhängen. Die späteren, ganz entgegengesetzten Angaben Berliner's[3]) sind unzuverlässig und augenscheinlich grundfalsch. Was nun die früheren Angaben über die Aufnahmefähigkeit des Platinschwarz, dessen Reindarstellung angegeben wird, betrifft, so sind dieselben sämmtlich als fehlerhaft zu verwerfen. Das Volumengewicht des Platinschwarz ist nicht, wie Liebig angiebt, etwa 16 bis $17^1/_2$, sondern 21,5, also gleich der des Platins überhaupt. An der Luft bei 100° getrocknet, enthält das Platinschwarz gegen 100 Vol. Sauerstoff, aus einer Sauerstoffatmosphäre von $4^1/_2$ Atmosphären Druck nimmt es noch weitere $8^1/_3$ Vol.[4]) auf. Erhitzt man nun den Platinschwamm in einer Sauerstoffatmosphäre, so werden bis 360° weitere Sauerstoffmengen aufgenommen, bei höheren Temperaturen und unter Atmosphärendruck aber wieder abgegeben. Im luftleeren Raume entweicht der gröfste Theil des Gases schon bei 400°, der letzte Rest jedoch erst bei Rothgluth. Von Wasserstoff nimmt das Platin-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 1—18. — [2]) Philos. Trans. 186, 657—693 und Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 25—62. — [3]) Wied. Ann. 35, 791 (1888). — [4]) Die Volumenangaben beziehen sich immer auf Normalverhältnisse.

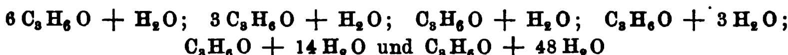
schwarz bei Atmosphärendruck 310 Vol. auf, jedoch werden 200 davon zur Verbrennung des im Schwarz verhandenen Sauerstoffs verbraucht, so dafs wirklich nur 100 Vol. Wasserstoff als solcher aufgenommen werden. Bei der Steigerung des Druckes auf $4^1/_2$ Atm. wurde nun noch ein weiteres Volumen Wasserstoff absorbirt. Ein Theil des Wasserstoffs entweicht bei Zimmertemperatur, wenn der Druck auf 300 mm erniedrigt wird; bei 300° geht im luftleeren Raume der gröfste Theil fort, der Rest aber erst bei Rothgluth. Im Gegensatz zum Sauerstoff, wo bei 360° ein Maximum lag, geht beim Wasserstoff die absorbirte Gasmenge bei steigender Temperatur sofort zurück. Die noch in neuester Zeit von Berthelot geäufserten Ansichten über Verbindungen von Platinschwarz mit Wasserstoff und Sauerstoff sind ganz werthlos, da sein Platinschwarz unrein war. Auch seine und Favre's Messungen über die bei der Absorption von Wasserstoff durch Platinschwarz entwickelte Wärme sind werthlos, da der vorhandene Sauerstoff und somit deren Verbrennung zu Wasser nicht berücksichtigt wurden. Ob bei der Aufnahme von Wasserstoff durch Platin überhaupt eine Verbindung entsteht, wagen die Verfasser noch nicht zu entscheiden, jedoch setzen sie ihre Arbeiten fort.

Jod in Schwefelkohlenstofflösung zeigt ein aus einer schmalen rothen und einer breiten blauvioletten Bande zusammengesetztes Spectrum, während das Absorptionsspectrum des Joddampfes aus einer grofsen Zahl feiner Linien zusammengesetzt ist. R. W. Wood[1]) hat nun das Spectrum untersucht, das eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff bei Temperaturen zeigt, die oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels liegen. Es zeigte sich, dafs die Linien nur dann auftreten, wenn die Menge des Jods zu der des Schwefelkohlenstoffs ein gewisses Verhältnifs überschreitet. Der Verfasser schliefst hieraus, dafs der Schwefelkohlenstoffdampf eine gewisse Menge von Jod zu lösen vermöge, und dafs nur der über diese Menge überschiefsende Theil des Jods dann das Linienspectrum des Joddampfes zeige (??). Aehnliche Verhältnisse wurden auch bei Schwefelkohlenstoff-Bromlösungen angetroffen. Die bereits bekannte Thatsache, dafs überhaupt Substanzen auch noch oberhalb ihrer kritischen Temperatur andere Stoffe zu lösen vermögen, konnte vom Verfasser von Neuem an den Systemen Aether-Quecksilberjodid und Alkohol-Jodkalium bestätigt werden.

Wasserfreier Alkohol entwickelt mit Aluminiumamalgam beim Kochen keinen Wasserstoff, und auch sehr hochprocentige Alkohole scheinen dies nicht zu thun. Nach D. Konowalow[2]) soll nun

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 689—695. — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28, 324 (1896). Nach dem Russischen durch freundl. Vermittelung des Herrn Kuriloff in Göttingen.

der erste Wasserstoff auftreten, wenn der Alkohol im Mittel 11,36 Proc. Wasser enthält. Dieser Gehalt entspricht aber der Zusammensetzung $3\,C_2H_6O : 1\,H_2O$, und der Verfasser sieht hierin einen Beweis für die Existenz eines Alkoholhydrates dieser Zusammensetzung. Diese Thatsachen werden hier nur angeführt, um zu zeigen, auf welche Irrwege sonst tüchtige Forscher durch die — namentlich in Rufsland heimische — Sucht, Hydrate zu finden, geführt werden können. Diese „chemische Methode zur Untersuchung der Natur der Lösungen" läfst denn auch ihren Entdecker schon bei der Essigsäure im Stiche. — Auch A. Saposchnikow[1]) hat mit Erfolg nach Hydraten gesucht. Wässerige Lösungen von Aceton ergaben für die Volumengewichte eine Curve, deren schön regelmäfsiger Verlauf den Referenten sehr erfreut hat. Der Verfasser jedoch war, wohl in Folge besseren Willens und gröfserer Uebung, im Stande, aus „Knicken" die sechs Hydrate



$$6\,C_3H_6O + H_2O;\quad 3\,C_3H_6O + H_2O;\quad C_3H_6O + H_2O;\quad C_3H_6O + 3\,H_2O;$$
$$C_3H_6O + 14\,H_2O \text{ und } C_3H_6O + 48\,H_2O$$

abzuleiten. Mehr „Hydrate" hätte selbst vielleicht Spencer Umfrevil Pickering nicht auffinden können.

Die Alkoholhydratfrage ist auch von H. P. Barendrecht[2]) an der Hand des vorhandenen experimentellen Materials nochmals kritisch besprochen worden. Es ergab sich, dafs im Grunde nichts auf die Existenz von Alkoholhydraten hinweist. Hiermit in voller Uebereinstimmung waren die folgenden, vom Verfasser selbst gemachten Beobachtungen. Als Alkohole verschiedener Verdünnungsgrade auf Temperaturen bis zu -80^0 abgekühlt wurden, erwiesen sich die sich ausscheidenden Krystalle immer nur als reines Eis, von festen „Hydraten", die Mendelejeff erhalten haben will, zeigte sich keine Andeutung. Als interessant ist noch hervorzuheben, dafs Wasser bei sehr tiefen Temperaturen regulär krystallisirt, also dimorph ist. Diese Beobachtung war zwar schon von anderen Forschern gelegentlich gemacht worden, hatte aber nie rechten Glauben gefunden.

Racemische Verbindungen zerfallen beim Auflösen allgemein in ihre Bestandtheile, die aber wegen vollständig gleicher Löslichkeit etc. nicht ohne Weiteres getrennt werden können. Nimmt man nun an, dafs die gelösten Moleküle mit denen des Lösungsmittels zu complexeren Gebilden zusammentreten, so werden im Allgemeinen wieder die Componenten der racemischen Substanz zur Bildung nicht trennbarer Complexe Veranlassung geben. Wesentlich anders jedoch wird die Sachlage dadurch, dafs das Lösungs-

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28, 223 (1896); ebenfalls durch Herrn Kuriloff. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 234—241.

mittel ein optisch actives ist, wodurch sein Verhalten den Componenten der racemischen Substanz gegenüber ein verschiedenes werden müfste, so dafs hierdurch ein Weg zur Spaltung gegeben wäre, gerade so, wie racemische Säuren durch active Basen getrennt werden können. St. Tolloczko[1]) hat von diesem Gesichtspunkte aus einige Versuche angestellt und darüber in einer Arbeit „Beitrag zur Frage der Mitwirkung der chemischen Affinität bei dem Auflösungsvorgang“ berichtet. Die Thatsache, dafs die Versuche lediglich negative Resultate ergaben, spricht dafür, dafs die gedachten complexen Moleküle in den Lösungen nicht entstehen.

F. Krafft hat seine Untersuchungen über Seifen fortgesetzt[2]). In einer fünften Mittheilung behandelt er in Gemeinschaft mit A. Strutz[3]) das Verhalten seifenähnlicher Substanzen gegen Wasser. Es zeigte sich, dafs sich das Hexadecylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung vollkommen wie eine Colloidsubstanz verhält, und die Verfasser glauben, dafs durch diese Beobachtung „die Frage nach den Colloiden, also das Problem der organisirten Gebilde“ seine Unnahbarkeit verloren habe. Höchst eigenthümlich muthen die Deutungen von Resultaten an, welche die Verfasser bei Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen an Salzen in wässeriger Lösung erhielten. Methylaminchlorhydrat und Natriumacetat sollen z. B. in wässeriger Lösung hydrolytisch in Base und Säure gespalten sein, und zwar sehr weitgehend. Wie stellen sich denn da die Verfasser die Titrirbarkeit des Methylamins durch Salzsäure und die der Essigsäure durch Natronlauge vor? Wie erklären sie es sich, dafs die specifischen Wirkungen der Salzsäure und der Natronlauge in diesen Lösungen, wie z. B. die Inversions- und Verseifungserscheinungen etc., verloren gegangen sind? Warum giebt auch Natriumhydroxyd nur das halbe Molekulargewicht, ist es etwa auch hydrolytisch gespalten? [4]). Eine weitere Arbeit von F. Krafft[5]) „Ueber eine Theorie der colloidalen Lösungen“ enthält ebenfalls eine grofse Fülle sonderbarer Annahmen und Schlufsfolgerungen.

Bis zum Jahre 1890 fafste man das Anfärben von Fasern entweder als ein rein mechanisches Anhaften des Farbstoffes an die Oberfläche der Faser auf, oder aber man nahm an, dafs eine chemische Einwirkung zwischen dem Farbstoff und seiner Unterlage stattfinde. Als nun in dem genannten Jahre durch die bekannte Publication van't Hoff's die „festen Lösungen“ modern geworden waren, sprach O. N. Witt[6]) die Ansicht aus, dafs die

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 412—416. — [2]) Vergl. dieses Jahrb. 1895, S. 400 ff. — [3]) Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1328—1334. — [4]) Vergl. zum Standpunkt des einen Verfassers dieses Jahrb. 1895, S. 6. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1334—1344. — [6]) Dieses Jahrbuch 1891, S. 20 f.

gefärbte Faser wohl ebenfalls als feste Lösung aufzufassen sein möchte. Wenn sich nun seitdem auch noch mehrere Forscher, wie v. Georgievics[1]), Löwy[2]), Schmidt[3]) u. A. mit dem Gegenstande beschäftigt haben, so ist derselbe doch noch keineswegs erschöpfend studirt und die erhaltenen Resultate sind noch ziemlich widerspruchsvoll. J. Walker und J. Appleyard[4]) haben deshalb neue Versuche angestellt und theilen dieselben in einer Arbeit „Absorption verdünnter Säuren durch Seide“ mit. Die Vertheilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Seide strebt rasch einem Gleichgewicht zu, das von der ursprünglichen Vertheilung des Gleichgewichtes unabhängig ist. Die Vertheilung war die folgende:

Gramme Pikrinsäure in 1 kg.

Wasser	Seide	
w	*s* gef.	*s* ber.
0,064	13	13
0,12	17	16
0,59	27	29
0,98	37	35
1,98	44	46
2,93	54	53
5,00	64	64
7,00	75	73

Die in 1 kg Seide gefundenen Mengen Pikrinsäure *s* gef. sind mit den in 1 kg Wasser gefundenen Mengen *w* durch die Beziehung

$$s = w^{-2,7}$$

verbunden. Dafs diese Gleichung die wirklichen Verhältnisse in der That recht gut wiedergiebt, zeigen die Zahlen unter *s* ber., welche nach der Gleichung berechnet wurden. Die mit Pikrinsäure gefärbte Seide erweist sich also in der That insofern als eine wahre Lösung, als der Vertheilungssatz auf das Gleichgewicht Pikrinsäure in Wasser — Pikrinsäure in Seide streng anwendbar ist. Absurd ist jedoch das aus der Gleichung $s = w^{-2,7}$ folgende Resultat, dafs die Moleküle der Pikrinsäure in der Seide durchschnittlich 2,7 mal so klein seien, als im Wasser, da das Molekül der Säure in der wässerigen Lösung in Folge von Ionenspaltung durchschnittlich schon kleiner ist, als das chemische. Der Referent vermuthet, dafs die Ursache für diese Thatsache in der organischen Structur der Seide liegt, die deshalb nicht als homogenes Lösungsmittel fungirt. — Als interessant ist noch der Befund hervorzu-

[1]) Dieses Jahrbuch 1894, S. 574 ff.; 1895, S. 526. — [2]) Ibid. 1895, S. 526 f. — [3]) Ibid. 1894, S. 32 f. — [4]) Trans. of the chem. Soc. 1896, p. 1334—1349.

heben, dafs beim Zusammenbringen von Pikrinsäure, Seide und Benzol kein Vertheilungsgleichgewicht eintritt; denn Seide nimmt aus einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol keine Säure auf, ebensowenig aber geht aus mit Pikrinsäure angefärbter Seide etwas von dem Farbstoff in Benzol über. Dieselbe Beobachtung macht man, wenn man für Benzol Tetrachlorkohlenstoff anwendet, während sich in Aether und Aceton das Gleichgewicht langsam, in Wasser und Alkohol aber rasch herstellt. Wendet man übrigens für Pikrinsäure Rosanilin an, so erhält man auch zwischen Seide und Benzol ein Gleichgewicht, was für die Deutung des obigen negativen Resultates von Wichtigkeit ist. — Interessant ist weiter noch die Aufnahmefähigkeit der Seide für verschiedene, nicht gerade anfärbende Säuren.

So nahmen je 3 g Seide aus je 100 ccm $^{1}/_{64}$ *n*-Lösungen der folgenden Säuren die angegebenen Procente heraus:

	Proc.	*K*
Valeriansäure	4,9	0,0016
Essigsäure	2,1	18
Benzoësäure	*17,0	60
Bernsteinsäure	2,4	0,0066
Sulfanilsäure	*10,0	0,058
Citronensäure	5,3	80
Weinsäure	6,0	97
Salicylsäure	*26,5	0,102
Malonsäure	8,0	0,158
Oxalsäure	12,5	10
Schwefelsäure	11,2	↓
Pikrinsäure	*39,0	↓
Salzsäure	14,8	150

Die Säuren sind nach ihren Affinitätsconstanten *K* geordnet. Betrachtet man die Reihe der von der Seide aufgenommenen Procente Säure, so ergiebt sich zunächst noch keine Regelmäfsigkeit. Stellt man aber die aromatischen Säuren, deren Werthe durchgehends sehr grofs und mit * bezeichnet sind, für sich in eine Reihe, und die anderen Säuren in eine andere Reihe, so ergiebt sich in grober Annäherung Parallelismus zwischen der Fähigkeit der Säuren, von Seide aufgenommen zu werden und ihrer Affinitätsconstante resp. ihrem Ionisationsgrad — eine Thatsache, die für die ganze Auffassung von Wichtigkeit ist.

Bekanntlich erhält man beim Auflösen gewisser Stoffe in gegebenen Lösungsmitteln nicht die zu erwartenden Gefrierpunktserniedrigungen. Garelli und Montanari [1]) hatten nun ihre Ansicht dahin geäufsert, dafs diese Anomalien die Folge von Constitutionsanalogien zwischen dem gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel seien. E.釋 Paternò [2]) machte jedoch darauf aufmerksam,

[1]) Gazz. chim. 1894. — [2]) Ibid. 25, I, 411—417.

dafs schon eine ganze Anzahl von Fällen bekannt sind, die mit den aufgestellten Regeln nicht vereinbar sind. Auch der Referent vertritt nach wie vor die Auffassung, dafs diese Anomalien mit der Constitution von Lösungsmittel und gelöster Substanz an sich ganz und gar nichts zu thun haben. Der Grund der hier in Betracht kommenden Anomalien dürfte immer der sein, dafs die Vorbedingung der normalen Gefrierpunktserniedrigung, die Ausscheidung reinen „Eises", nicht erfüllt ist, weil Lösungsmittel und Gelöstes befähigt sind, mehr oder weniger weitgehend, isomorphe Mischungen oder — in seltenen Fällen — auch feste Lösungen zu bilden. Die Isomorphie wird in der Mehrzahl der Fälle eine durch Constitutionsanalogie bedingte (Morphotropie), seltener eine rein zufällige sein. Wenn sich Phenol sowohl in Benzol wie auch in Bromoform anomal verhält, so dürfte der Grund hierfür sein, dafs Benzol und Phenol zu einander im Verhältnifs der durch Constitutionsanalogie bedingten Isomorphie stehen, während die Fähigkeit des Phenols mit Bromoform Mischkrystalle zu bilden als eine rein „zufällige" bezeichnet werden mufs.

E. H. Loomis [1]) hat sich von Neuem [2]) mit den Gefrierpunkten sehr verdünnter Lösungen beschäftigt. Er fand jetzt, bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln, durchgehends eine überraschend gute, theilweise absolute Uebereinstimmung seiner Resultate mit den Forderungen der Theorie.

Auch M. Wildermann [3]) liefs sich in einer sehr umfangreichen Abhandlung von Neuem [4]) über „Die scheinbare und wahre Gefriertemperatur und die Gefriermethoden" aus. Er bespricht hierin ausführlich die Bedingungen, welche nach seiner Ueberzeugung zu Resultaten äufserster Genauigkeit führen, und er glaubt eine gut ausgebildete Methode dem von Nernst empfohlenen Wege der Correctionen [5]) vorziehen zu müssen, weil diese Correctionen nach seinen Erfahrungen nur sehr unsicher ermittelt werden könnten.

R. Abegg [6]) hat das Studium der Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lösungen in der von ihm in Gemeinschaft mit W. Nernst [7]) vor zwei Jahren eingeschlagenen Richtung weiter verfolgt. Alle bislang erkannten Fehlerquellen wurden nach Möglichkeit vermieden und unschädlich gemacht, so dafs die jetzt erreichte Genauigkeit eine sehr grofse ist. Bislang war namentlich der Einflufs des Rührens, das mit der Hand und deshalb sehr unregelmäfsig geschah, ein sehr grofser. Es wurde deshalb hier das Rühren durch einen mit Regulator versehenen Heifsluftmotor

---

[1]) Wiedem. Ann 57, 495—520. — [2]) Dieses Jahrb. 1893, S. 9 f. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 63—93. — [4]) Vergl. dieses Jahrb. 1894, S. 18 f. — [5]) Ibid. 1894, S. 19 ff. — [6]) Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 207—233. — [7]) Dieses Jahrb. 1894, S. 19 f.

besorgt. Hierüber, sowie über andere Einzelheiten mufs in der durch eine Figur erläuterten Arbeit nachgesehen werden. Bezüglich der Nichtelektrolyte wurde das Blagden'sche Gesetz bis zu den äufsersten Verdünnungen bestätigt gefunden. Auch die wenig dissociirte Weinsäure giebt ganz normale Erniedrigungen, wenn man die aus der Leitfähigkeit berechnete Ionisation in Rechnung setzt. Für weitgehend ionisirte Substanzen jedoch ergaben sich ausnahmslos bei sehr grofsen Verdünnungen die Depressionen nicht unbeträchtlich zu grofs. Eine Erklärung hierfür kann einstweilen nicht gegeben werden.

M. Wildermann[1]) hat es unternommen, eine Reihe von Gesetzmäfsigkeiten, die für verdünnte Lösungen bekannt sind, mit Hülfe sehr genauer Gefrierpunktsbestimmungen und unter Anwendung eines in Milligrade getheilten Thermometers für sehr verdünnte Lösungen zu prüfen. Die Prüfung erstreckt sich auf: 1. die van't Hoff'sche Constante; 2. den Arrhenius'schen Satz; 3. das Verdünnungsgesetz; 4. Dalton's Gesetz in Lösung; 5. den Einflufs von Nichtleitern auf den Dissociationsgrad; 6. den Rückgang der Ionisation in Folge des gemeinsamen Iones. Die über die vorstehenden sechs Punkte aufgestellten Gesetze fanden ihre uneingeschränkte Bestätigung.

Schon Gay-Lussac hatte die Beobachtung gemacht, dafs bei der nach ihm benannten Silbertitrirmethode noch nicht alles Silber aus einer Lösung ausgefällt wird, wenn eine genau äquivalente Menge Kochsalzlösung zugegeben ist, dafs vielmehr dann in der über dem ausgefallenen Chlorsilber stehenden Flüssigkeit sowohl durch weiteren Zusatz von Kochsalz, wie aber auch durch Zusatz von Silbernitrat noch Niederschläge von Chlorsilber entstehen. Diese Erscheinungen sind noch mehrfach, namentlich aber von Mulder sehr eingehend studirt worden, eine befriedigende Erklärung derselben konnte jedoch früher nicht gegeben werden. Jetzt aber ergiebt sich diese Erklärung an der Hand der modernen Theorien über Lösungen, speciell Salzlösungen, und über gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussungen von Elektrolyten ganz von selbst, und C. Hoitsema[2]) hat sich der dankenswerthen Mühe unterzogen, die hier eintretenden Verhältnisse ausführlich an der Hand des vorhandenen Zahlenmaterials zu erläutern. Das Studium der klar geschriebenen Arbeit ist solchen Fachgenossen, denen derartige Verhältnisse noch nicht geläufig sind, wohl zu empfehlen. Sie werden sehen, von welchem Nutzen die Kenntnifs physikalisch-chemischer Errungenschaften für das Verständnifs einfacher analytischer Thatsachen ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 233—250. — [2]) Ibid. 20, 272—282.

Wie seiner Zeit berichtet worden ist[1]), hatte Magnanini Bedenken gegen die Ionisationstheorie geltend gemacht, die sich auf Beobachtungen an gefärbten Salzlösungen stützten. Wenn nun auch Magnanini seine Einwendungen inzwischen als unbegründet zurückgezogen hat[2]), so stellte doch F. G. Donnan[3]) zur weiteren Prüfung der Frage neue „Versuche über die Beziehungen zwischen der elektrolytischen Dissociation und der Lichtabsorption in Lösungen“ an. Nach einer kurzen historischen Einleitung bespricht der Verfasser das von ihm benutzte Colorimeter neuer, eigener Construction, die Theorie der Methode und die angewandten Formeln, und schliefslich die Methode der Messungen. Die Versuche erstreckten sich auf Lösungen 1. von Violursäure; 2. von Violursäure mit Salzsäure; 3. von Violursäure mit p-Oxybenzoësäure; 4. von Violursäure mit Lävulinsäure; 5. von Violursäure mit Essigsäure; 6. von Violursäure mit Chlornatrium und schliefslich 7. von violursaurem Natrium mit Chlornatrium. Es erwies sich als möglich, mit Hülfe des einfachen Colorimeters die elektrolytische Dissociation in Lösungen von Violursäure wechselnder Concentration zu bestimmen, und somit das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz zu bestätigen. An den Lösungen, welche neben Violursäure noch andere Säuren enthielten, konnte die isohydrische Theorie bestätigt werden. Es ist daher von Neuem überzeugend nachgewiesen, dafs das Lichtabsorptionsvermögen einer gefärbten Salzlösung vorherrschend von dem Grade der Dissociation abhängig ist. Um einen Anhalt zu geben, mit welchem Grade von Genauigkeit die Ionisation von Violursäurelösungen colorimetrisch bestimmt werden kann, seien hier die Zahlen einer Versuchsreihe wiedergegeben:

Concentration der Lösung	Ionisationsgrad in Proc.	
	aus dem Leitvermögen	colorimetrisch
$^1/_{32}$ normal	2,90	2,88
$^1/_{64}$ „	4,08	4,14
$^1/_{128}$ „	5,75	5,74
$^1/_{256}$ „	8,06	7,97

Wenn die jetzt zu besprechenden drei Arbeiten ihrem Gegenstande nach auch als etwas weit abseits liegend bezeichnet werden müssen, so sollen sie hier doch nicht übergangen werden, weil sie ein erfreuliches Zeichen für den wachsenden Einflufs sind, den die Errungenschaften der modernen physikalischen Chemie auch auf die

[1]) Dieses Jahrb. 1893, S. 27 f. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 1895, S. 29. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 485—488.

Entwickelung entlegenerer Gebiete, wie die Physiologie, gewinnen. Dem Referenten gegenüber äufserte einmal einer der hervorragendsten Vertreter dieser Wissenschaft seine Ueberzeugung dahin, dafs die Physiologie bezüglich ihrer Fortentwickelung in erster Linie auf die Fortschritte der physikalischen Chemie angewiesen sei. Die erste dieser drei Arbeiten ist eine werthvolle Untersuchung von Th. Paul und B. Krönig[1]) „Ueber das Verhalten der Bacterien zu chemischen Reagentien". Von den Resultaten seien hier nur die wichtigsten und interessantesten hervorgehoben, die sich auf die Einwirkung auf Milzbrandsporen und den Staphylococcus pyogenes aureus beziehen:

2. Die Desinfectionswirkung der Metallsalze hängt nicht allein von der Concentration des in der Lösung befindlichen Metalles ab, sondern ist abhängig von den specifischen Eigenschaften der Salze und des Lösungsmittels.

3. Metallsalzlösungen, in denen das Metall Bestandtheil eines complexen Iones und in Folge dessen die Concentration seines Iones sehr gering ist, üben nur eine äufserst schwache Desinfectionswirkung aus.

6. Die Desinfectionswirkung wässeriger Quecksilberchloridlösungen wird durch Zusatz von Metallchloriden herabgesetzt.

Eine Arbeit von H. Koeppe handelt „Ueber den osmotischen Druck des Blutplasmas und die Bildung der Salzsäure im Magen[2])". Auf die Einzelheiten der sehr ausführlichen Arbeit kann hier nicht näher eingegangen werden, es mag nur hervorgehoben werden, dafs der Verfasser eine neue Lehre über die schon so vielfach erörterte Entstehung von „freier Salzsäure" im Magen aufstellt, die sich auf die Sätze von der Ionenspaltung der Elektrolyte in wässeriger Lösung und auf die Annahme halbdurchlässiger Wände im Organismus stützt.

G. Tammann[3]) hat in einer ausführlichen Arbeit „Die Thätigkeit der Niere im Lichte der Theorie des osmotischen Druckes" discutirt. Bezüglich der Einzelheiten mufs auch hier auf das Original verwiesen werden. Die Ableitung des Molekulargewichtes der Eiweifsstoffe, welche der Autor auf S. 184 aus seinen Gefrierpunktsbeobachtungen macht, erscheint übrigens mehr als gewagt, sie wäre wohl besser unterblieben.

Stöchiometrie krystallisirter Körper.

In einer Arbeit „Versuche über die Flüchtigkeit des rothen Phosphors" wies H. Arctowski[4]) darauf hin, dafs man

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 414—450. — [2]) Archiv f. die ges. Physiologie 62, 567—602. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 180—197. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 225—228.

von einer Temperatur, bei welcher die Flüchtigkeit einer Substanz beginnt, eigentlich nicht reden könne, insofern als sich die Dampfspannungscurve der Temperaturaxe asymptotisch nähert. Es gelang denn auch, rothen Phosphor, der nach den Angaben der Lehrbücher erst oberhalb 260° flüchtig sein soll, schon bei 100° zu sublimiren. Das Sublimat bestand aus durchsichtigen, rein carminrothen Krystallen; deren Flächen sehr scharf funkelten.

Müller-Erzbach [1]) hat die Zersetzungsspannung krystallwasserhaltiger Salze dadurch ermittelt, dafs er von Schwefelsäuren verschiedener Verdünnungen diejenige aufsuchte, mit welcher, in den gleichen Raum eingeschlossen, das fragliche Salz sich im Gleichgewicht zeigte. Aus dem Volumgewicht der Schwefelsäuren wurde dann mit Hülfe der Messungen Regnault's die Tension des Wasserdampfes abgeleitet. Es zeigten sich bei den Messungen vielfach die bekannten Erscheinungen, dafs von gewissen Salzen nicht das gesammte Krystallwasser mit constantem oder sich stetig änderndem Druck abgegeben wird, sondern dafs sich vielmehr häufig plötzliche Druckänderungen dann ausbilden, wenn die abgegebene Wassermenge zur ursprünglich vorhandenen in einer einfachen stöchiometrischen Beziehung steht. Aehnliche Erscheinungen werden beobachtet, wenn entwässerte Salze aus feuchter Luft wieder Wasser aufnehmen. Die von dem Verfasser aus seinen Beobachtungen gezogenen Schlüsse scheinen dem Referenten vielfach nicht einwandsfrei zu sein.

B. Kuriloff [2]) hat eine sehr eingehende Untersuchung ausgeführt über die Dissociation von Systemen, welche durch Absorption von Ammoniak durch Salze gebildet sind. Zinkchlorid bildet aufser den von Isambert bereits festgestellten „Ammoniakaten" noch das nach der Formel $ZnCl_2 . NH_3$ zusammengesetzte, wie aus den vom Verfasser mitgetheilten Dissociationsspannungen hervorgeht. Er fand im Mittel die folgenden Werthe in Millimetern Quecksilberdruck:

	bei 78°	bei 216°
$ZnCl_2 . 6 NH_3$	1634,7 mm	—
$ZnCl_2 . 4 NH_3$	402,2 „	—
$ZnCl_2 . 2 NH_3$	—	43,6 mm
$ZnCl_2 . NH_3$	—	6,7 „

Die Substanz $ZnCl_2 . 2 NH_3$ verhält sich ganz gleich, mag sie nun durch Ueberleiten von Ammoniak über Chlorzink dargestellt sein, oder dadurch, dafs man Chlorzink aus seiner alkoholischen Lösung durch Einleiten von Ammoniak ausfällt. Cadmiumchlorid

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 135—154. — [2]) Memoir de l'Acad. Imp. des sciences de St. Pétersb. VIII. Serie, 1, S. 1—71; referirt nach einer freundlichen Privatmittheilung des Verfassers.

bildet dieselben „Ammoniakate“ mit den folgenden Dissociationsspannungen:

	bei 20°	bei 78°	bei 216°
$CdCl_2 . 6 NH_3$	331,0 mm	—	—
$CdCl_2 . 4 NH_3$	100,5 „	1002 mm	—
$CdCl_2 . 2 NH_3$	24,6 „	—	336,1 mm
$CdCl_2 . NH_3$	2,0 „	—	45,3 „

Wie Divers gefunden hat[1]), verflüssigt sich Ammoniumnitrat in einer Atmosphäre von Ammoniak, und dieser Flüssigkeit sollte nach Troost die Zusammensetzung entsprechend der Formel $2 NH_4NO_3 . 3 NH_3$ zukommen. Das ist jedoch nach den sorgfältigen Untersuchungen des Verfassers ganz und gar nicht der Fall. Die Flüssigkeit ändert vielmehr unter Ausgabe von Ammoniak fortwährend ihre Zusammensetzung, wobei der Dissociationsdruck des Gases continuirlich zurückgeht. So entsprach einer Zusammensetzung $NH_4NO_3 . 3{,}25 NH_3$ die Ammoniakspannung von 1033 mm und bei der Zusammensetzung $NH_4NO_3 . 1{,}5 NH_3$ war sie auf 336 mm gesunken. Bei der Zusammensetzung $NH_4NO_3 . 1{,}3 NH_3$ stieg die Spannung plötzlich wieder auf 364 mm, jedoch war das nur eine scheinbare Discontinuität; denn es war zugleich mit dem Sprung des Druckes festes Ammoniumnitrat auskrystallisirt, das sich bei fortgesetztem Abpumpen des Ammoniaks vermehrte, während der Druck constant 364 mm betrug. Die ganze „Divers'sche Flüssigkeit“ ist also weiter nichts als eine mehr oder weniger concentrirte Lösung von Ammoniumnitrat in verflüssigtem Ammoniak, und diese Lösung kann auch stark übersättigt bestehen. Die angegebenen Zahlen gelten übrigens für 0°, und bei —10° erhält man ganz analoge Resultate. Die gesättigte Lösung hat bei 0° die Zusammensetzung $NH_4NO_3 . 1{,}6 NH_3$ und bei —10,5° die Zusammensetzung $NH_4NO_3 . 1{,}71 NH_3$. Die Löslichkeit des Ammoniumnitrates im flüssigen Ammoniak nimmt also mit der Temperatur zu.

Wird die Substanz $ZnCl_2 . 2NH_3$ bei 310° verflüssigt, so fällt die Dissociationsspannung fortwährend unter Fortgang von Ammoniak:

Mol. NH_3 auf 1 $ZnCl_2$	1,29;	1,34;	1,26;	1,23;	1,16;	1,08;
Dissociationsspannung	394,6;	302,5;	203,6;	158,0;	130,7;	90,0;
Mol. NH_3 auf 1 $ZnCl_2$	1,01;	0,92;	0,56;	0,54;	0,33;	0,15;
Dissociationsspannung	71,4;	57,5;	20,2;	38,1;	32,4;	26,3.

Das Ammoniak verhält sich also in all den untersuchten Systemen genau ebenso, wie Wasser in krystallwasserhaltigen Salzen resp. in wässerigen Lösungen.

---

[1]) Compt. rend. 77, S. 788.

In einer Arbeit „Ueber die Schmelzbarkeit der Metalllegirungen“, die im Allgemeinen bekannte Erscheinungen zu Tage förderte, beschreibt H. Gautier[1]) auch einige Fälle, wo die Schmelzpunkte von Gemischen isomorpher Metalle auf einer geraden, die Schmelzpunkte der reinen Metalle verbindenden Linie liegen, wie das nach dem Gesetz Küster's[2]) nicht anders zu erwarten ist. Der Verfasser hat weiter beobachtet, dafs die Schmelzpunkte auch dann auf einer derartigen Geraden liegen können, wenn die reinen Metalle nicht isomorph sind. Er macht die Annahme, dafs dann die Verbindung (?) beider mit einem der reinen Metalle isomorph sei. Diese Annahme scheint jedoch sehr willkürlich und höchst überflüssig, da die Erscheinungen durch die so häufige Isodimorphie anstandslos erklärt werden. Dem Verfasser scheinen übrigens eine ganze Reihe von Beobachtungen früherer Bearbeiter des Gebietes unbekannt geblieben zu sein.

In einer Abhandlung „Ueber die Schmelzpunkte der racemischen und der optisch activen Formen von Verbindungen“[3]) heben F. St. Kipping und W. J. Pope hervor, dafs die Schmelzpunkte racemischer Verbindungen meist von denen ihrer activen Componenten verschieden sind, in seltenen Fällen jedoch sind sie auch wohl dieselben, wie z. B. bei den π-Chlor- und den π-Bromcamphern. Die activen π-Bromcampher bilden Krystalle, die einem ganz anderen System angehören, wie die durch Vermischen entstehende inactive Substanz, und doch bleibt der Schmelzpunkt ungeändert, wenn die activen Componenten in wechselnden Mengenverhältnissen gemischt werden.

Im 35. Bande der Zeitschrift f. analyt. Chemie, S. 170 bis 183, wurde von R. Fresenius und E. Hintz eine Arbeit „Ueber eigenthümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryts“ veröffentlicht. Die Autoren gelangen hier zunächst auf chemischem Wege zu Resultaten, die in starken Widerspruch gerathen mit solchen, welche früher andere Forscher (Kohlrausch, Rose, Hollemann) unter Anwendung physikalisch-chemischer Methoden erhielten[4]). Die meisten Chemiker dürften deshalb geneigt sein, letzteren Methoden zu mifstrauen, weil das Verfahren der genannten Autoren einfach und bei oberflächlicher Betrachtung einwandsfrei erscheint. F. W. Küster hat deshalb in einer Arbeit „Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Baryumsulfats“[5]) die Untersuchungen von Fresenius und Hintz kritisch besprochen. Er konnte zeigen, dafs die Angaben der letztgenannten Autoren über die Löslichkeit des Baryumsulfats in Wasser unrichtig sind, während die älteren Resultate von Kohlrausch, Rose und Holle-

[1]) Compt. rend. 123, 109—112 und 172—174. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 1891, S. 19 f. — [3]) Proc. Chem. Soc. 1895, S. 39. — [4]) Vergl. dieses Jahrb. 3, 15 f. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 261—271.

mann auf experimentellem Wege durchaus bestätigt gefunden wurden. Es zeigte sich aber auch weiter, dafs die von Fresenius und Hintz gemachten, qualitativ richtigen Beobachtungen über die Löslichkeit des Baryumsulfats in Lösungen von Salzen und Säuren durchaus nichts Eigenthümliches bieten, sondern in voller Uebereinstimmung mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes und der wechselseitigen Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten sind. Der Verfasser gelangt deshalb zu dem folgenden Schlusse: „Auch bei der Bearbeitung relativ einfacher Probleme der analytischen und anorganischen Chemie ist es durchaus erforderlich, die Errungenschaften der modernen allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie zu berücksichtigen. Dafs letzteres schon beim Laboratoriumsunterricht in der analytischen Chemie mit bestem Erfolge geschehen kann, kann der Schreiber dieses aus eigener Erfahrung bezeugen. Es dürfte dies der sicherste und wohl auch der einzige Weg sein, an Stelle von mechanischen und immer im Dunkeln tappenden Arbeitern selbständig denkende, zielbewufste Analytiker heranzubilden."

In einer Arbeit „Eine Krystallwassertheorie" legt Th. Salzer[1]) seine Ansichten über die Art der Bindung des Wassers in krystallwasserhaltigen Salzen dar. Ganz abgesehen davon, dafs die zahlreichen, zum Theil sehr kühn erklärten[2]) Ausnahmen von der Regel nicht sehr für die Theorie des Verfassers einnehmen, müfste nach Ansicht des Referenten eine gute Theorie der Krystallwasserverbindungen auch die mit Benzol, Aether, Anilin etc. krystallisirenden Substanzen mit umfassen, denn all diese Gebilde sind doch ihrem inneren Wesen nach ganz gleich. Diese Theorie müfste überhaupt das Zusammenkrystallisiren aller nicht chemisch auf einander einwirkenden Verbindungen — also auch die Doppelsalze — umfassen. Eine derartige, allen Ansprüchen genügende Theorie ist nun auch in der That schon in der Sohncke'schen Krystallstructurtheorie vorhanden. Gegen die Salzer'sche Theorie ist noch einzuwenden, dafs sie den Grund für die „Bindung" des Krystallwassers in das chemische Molekül verlegt. Nach allem jedoch, was wir über krystallwasserhaltige Salze wissen, sind sie in Lösung in der Regel nicht mit ihrem Krystallwasser verbunden, wie das von echten Krystallstructurverbindungen nicht anders zu erwarten ist.

In einer Arbeit „Beitrag zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestand" sucht G. Linck[3]) die Gesetzmäfsigkeiten des periodischen Systemes der Elemente (und chemischen Verbindungen) auch auf die morpho-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 441—455. — [2]) Siehe z. B. das mit 3 H_2O krystallisirte Calciumoxalat! — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 193—200.

logischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle von Elementen und Verbindungen auszudehnen. Ordnet man die Elemente der Reihe nach (katamer) an, so ergiebt sich in der That, dafs überall zwischen den Krystallen der katameren Elemente und ihrer analogen Verbindungen Aehnlichkeit in morphologischer und physikalischer Richtung vorhanden ist. Weiter ordnen sich die geometrischen und physikalischen Constanten in gleicher Weise katamer an, wie die Atomgewichte der in analogen Verbindungen wechselnden Elemente. Diese Erscheinung wird als „katamere Eutropie“ bezeichnet. In Bezug auf Einzelheiten, sowie in Bezug auf eine sich anschliefsende Arbeit W. Ortloff's [1]) „Beitrag zur Kenntnifs eutropischer Reihen“ mufs auf die Originale verwiesen werden.

Am Ende einer ausgedehnten Abhandlung Ergebnisse der Bedeutung der Untersuchungen der einfachen und doppelten Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsulfate bezüglich der Natur der Krystallelemente kommt A. E. Tutton [2]) zu einer Reihe von beachtenswerthen Schlüssen, deren beide ersten als die interessantesten hier angeführt werden sollen:

1. Die Abwesenheit jeder wesentlichen Contraction des Volumens beim Eintritt des Alkalisulfates in das Doppelsalz, im Gegensatz zu den relativ enormen Volumenänderungen, die bei der Bildung der Alkalisulfate aus ihren Elementen stattfinden, und dazu die Thatsache, dafs die Doppelsalze nur im krystallisirten Zustande bekannt sind, und dafs viele Glieder der Reihe äufserst unbeständig sind, macht es sehr unwahrscheinlich, dafs zwischen den molekularen Bestandtheilen der Doppelsalze eine chemische Verbindung vorhanden ist, und deuten darauf hin, dafs die Annahme einer Bindung irgend welcher Art nicht nöthig ist, sondern die Annahme einer blofsen Aggregation gemäfs einem solchen Typus homogener Structur genügt, dafs das Vorhandensein äquivalenter Verhältnisse beider Salze gesichert ist.

2. Beim Aufbau des Krystalles brauchen keine anderen Elemente angenommen zu werden, als durch die chemische Molekulargröfse der fraglichen Verbindung dargestellt werden, und die Thatsache der constanten Verhältnisse der Bestandtheile kann vollständig durch die Natur des Typus homogener Structur erklärt werden, in welchem sie Gleichgewicht finden.

Mit dem trotz vielfacher Bearbeitung doch immer noch recht wenig geklärten Begriff der Racemie beschäftigen sich eine Abhandlung J. Traube's „Ueber Racemie“ [3]) und eine Abhandlung P. Walden's „Zur Charakteristik optisch isomerer Ver-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 201—227. — [2]) Journ. chem. soc. 1896, S. 507—524. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1394—1397 (1896).

bindungen"[1]). Traube fafst seine Anschauungen in den folgenden Sätzen zusammen:

1. Die activen Formen, sowie die entsprechende inactive Form der optischen Isomeren, haben, soweit Beobachtungen bis jetzt vorliegen, gleiches oder annähernd gleiches Molekularvolumen, und demnach auch gleiches oder annähernd gleiches Molekulargewicht. Hierbei ist es gleichgültig, ob die inactive Form eine Verbindung oder ein Gemenge darstellt.

2. Es folgt hieraus, dafs nichtassociirende Flüssigkeiten, wie Kohlenwasserstoffe, Ester, Aether u. s. w., auch keine racemischen Verbindungen im flüssigen Zustande bilden können.

3. Nur associirende Flüssigkeiten, wie Hydroxylverbindungen u. s. w., sowie feste Stoffe bilden racemische Verbindungen, und zwar nach der Gleichung $dd + ll = 2\,dl$.

4. Ob in letzterem Falle eine Verbindung oder ein Gemenge vorliegt, entscheidet die Gesammtheit der physikalischen Eigenschaften, wie namentlich Krystallform, Contraction, thermische Ausdehnung, Wärmetönung und Löslichkeit.

Die Folgerungen Walden's hingegen lauten:

1. Die Hemiëdrie ist nur eine häufige Begleiterscheinung, aber keine nothwendige und ständige Aeufserung der optischen Activität gelöster Substanzen.

2. Die Affinitätsconstante K, sowohl der Rechts- und Linksform, als auch der aus diesen zusammengesetzten inactiven sind gleich grofs.

3. Die Rechts- und Linksform haben dieselbe Dichte und Löslichkeit, sowie den gleichen Schmelzpunkt,

4. dagegen hat die inactive, racemische Form bald einen höheren oder den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt als die activen Componenten; hierbei entspricht

5. der höher schmelzenden (activen oder inactiven) Form die geringere Löslichkeit und das geringere Molekularvolumen.

6. Als wahre racemische Verbindung kann jede inactive (aus der *d*- und *l*-Form bestehende) Substanz betrachtet werden, sobald sie eine von den activen Componenten verschiedene Krystallform aufweist und eine verschiedene Dichte besitzt, parallel damit kommt ihr gewöhnlich auch ein verschiedener Schmelzpunkt und eine andere Löslichkeit zu.

Der Referent kann sich im Grofsen und Ganzen mit der Auffassung Traube's einverstanden erklären. Er möchte nur noch auf die augenscheinlich vorhandene Analogie der Bildung von racemischen Formen, „Hydraten" und Krystallstructurverbindungen hinweisen. Gegen die Auffassung, welche Walden von der

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1692—1707 (1896).

Krystallform optisch activer Substanzen hat und welche oben wiedergegeben ist, wendet sich Hermann Traube[1]). Da die Mehrzahl der krystallographischen Formen mehrdeutig ist, kann durch goniometrische Messung allein nicht entschieden werden, welcher Gruppe ein Krystall wirklich angehört, und es wäre ganz willkürlich und durchaus verfehlt, ihn ohne Weiteres zur Gruppe mit dem höchsten Symmetriegrad zu stellen. Deshalb beweist die Thatsache, dafs Krystalle optisch activer Substanzen oft keine hemiëdrischen Flächen zeigen, nichts gegen die Richtigkeit des Pasteur'schen Satzes. Es mufs vielmehr ausdrücklich hervorgehoben werden, dafs in allen Fällen, in denen eine vollständige Bestimmung der krystallographischen Symmetrie ausgeführt werden konnte, der Pasteur'sche Satz durchaus bestätigt worden ist[2]). Auch die Zweifel Walden's an der Richtigkeit des Satzes: „Die Krystallformen zweier entgegengesetzt optisch activer Substanzen sind enantiomorph“, sind nach Ansicht des Verfassers unbegründet.

H. Landolt[3]) hat das Verhalten circular polarisirender Krystalle im pulverisirten Zustande untersucht. Für Natriumchlorat kam er zu dem Schlufs, dafs die Körnchen desselben auch bei dem kleinsten erreichbaren Durchmesser von 0,003 mm noch vollständig sich wie die ursprüngliche Substanz verhalten, also noch diejenige krystallinische Structur besitzen, welche zur Erzeugung der Circularpolarisation erforderlich ist.

Bei Untersuchungen Ueber die Absorption von Röntgen-Strahlen durch chemische Verbindungen haben V. Novák und O. Šulc[4]) gefunden, dafs eine grofse Anzahl von organischen Substanzen, die nur aus C, H, O und N bestehen, für die X-Strahlen nahezu gleich durchlässig sind, so dafs also Constitution und Molekulargröfse ohne merklichen Einflufs sind. Halogensubstitution erwies sich als sehr wirkungsvoll, die Jodderivate waren bei der stets angewendeten Schichtdicke von 0,4 cm ganz undurchlässig, 1 Brom aber wirkte etwa so stark wie 3 Chlor. Das Atomgewicht der Elemente scheint überhaupt von grofsem Einflufs zu sein, denn es wirkte

$$\underset{32}{S} = \underset{31}{P} > \underset{27}{Al} > \underset{24}{Mg} > \underset{11}{B} = \underset{12}{C} = \text{Luft.}$$

Es scheint also weniger auf den metallischen Charakter anzukommen als man früher annahm.

Auch in Salzreihen gleicher Säuren bleibt die Anordnung nach dem Atomgewichte des Metalles erhalten.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2446—2447. — [2]) Vgl. Th. Liebisch, Grundrifs der physik. Krystallographie, S. 426 (Leipzig 1896) und Brugnatelli, Z. f. Krystall. 27, 78 (1896). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2404—2412. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 489—492.

Systematik.

Carey Lea hatte im vergangenen Jahre[1]) auf Grund der Farbverhältnisse der Atome, Ionen und Moleküle eine neue Anordnung der Elemente versucht. In einer Fortsetzung dieser Arbeit „Ueber numerische Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente“[2]) bespricht er nun noch einige Abänderungen in der Anordnung der Elemente, wodurch gewisse Schwierigkeiten gehoben werden.

In einer weiteren Arbeit[3]) „Ueber die Farbenbeziehungen von Atomen, Ionen und Molekeln“ bringt er unter Anderem auch eine Reihe von Einwänden gegen die Ionentheorie vor, die nur zeigen, wie wenig er von den Lehren der bekämpften Theorie verstanden hat. So meint er z. B., eine Eisenchlorürlösung müsse nach dieser Theorie durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure ohne Weiteres in eine Eisenchloridlösung übergehen, da ja doch dann den Ferroionen Chlorionen genug zur Verfügung ständen, um in Ferriionen überzugehen (!). Die Gegner der Ionentheorie sind sichtlich im Aussterben — sie könnten sich und Anderen derartige Ergüsse leicht ersparen, wenn sie etwas fleifsiger im „kleinen“, nöthigenfalls auch im „grofsen Ostwald“ studirten.

W. R. Whitney[4]) hat es unternommen, die schon so oft und von den verschiedensten Forschern untersuchten modificirten Chromsulfatverbindungen, wie sie durch Erhitzen von Chromsulfat für sich allein oder in Lösung, mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure entstehen, nochmals zu studiren, und zwar unter Benutzung der Hülfsmittel, welche die moderne physikalische Chemie dem Anorganiker zur Verfügung stellt. Die Angaben Recoura's über den Gegenstand konnten gröfstentheils bestätigt werden, so namentlich auch die, dafs die in den Verbindungen vorhandenen Säuren zum Theil keine Schwefelsäuren mehr sind, sondern complexe, Schwefel und Chrom enthaltende Säuren, etwa ebenso stark wie Schwefelsäure (nicht stärker, wie Recoura meint). Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen zeigt eine überraschende Uebereinstimmung mit den Formeln, welche die Werner'sche Theorie erwarten läfst[5]).

R. Varet[6]) hat die wunderbare Entdeckung gemacht, dafs Cyansilber mit Cyankalium zu einem complexen Salze zusammentritt. Für den Fortschritt des Verfassers auf dem in Angriff genommenen Arbeitsgebiet würde es sehr förderlich sein, wenn er einmal Ostwald's „Grundlagen der analytischen Chemie“ zur Hand nehmen wollte.

---

[1]) Siehe dieses Jahrbuch 5, 39. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 249—252. — [3]) Sillim. Amer. Journ. of Sc. (4) 1, 405—416. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 40—67. — [5]) Jahrb. 3, 107 ff. (1893); 4, 127 (1894); 5, 118 (1895). — [6]) Compt. rend. 123, 118—119.

Verwandtschaftslehre.

Thermochemie.

In einer Arbeit „Ueber die latente Schmelzwärme“ stellt H. Crompton[1]) den Satz auf: $\frac{\varrho}{Tv} = const.$, worin bedeutet ϱ die molekulare Schmelzwärme, T die absolute Temperatur und v die Anzahl der Valenzen, die den Elementen oder Verbindungen zukommen. Für ϱ wird als Mittelwerth 1,38 angenommen, jedoch entfernen sich die einzelnen Werthe mitunter um fast 50 Proc. vom Mittelwerthe, was die „Constante“ und damit das ganze Gesetz in sehr eigenthümlichem Lichte erscheinen läfst. Brom und Jod werden höchst willkürlich als dreiwerthig angenommen, weil es sonst nicht stimmt. Aber selbst derartige Licenzen genügen bei Schwefel und Phosphor noch nicht, aber siehe da, es klappt wunderschön, wenn man hier zur Abwechselung einmal die reciproken Werthe der Valenzzahlen einsetzt! Noch sonderbarere Operationen werden bei der Berechnung der Werthigkeiten der Verbindungen vorgenommen.

Im Allgemeinen ist die Wärmeentwickelung bei einer Reaction um so gröfser, je mehr das Molekularvolumen der entstehenden Verbindung hinter der Summe der Volumina der Componenten zurückbleibt. Nach den in einer Arbeit „Aenderung des Volumens bei Bildung des Jodsilbers aus den Elementen“ von N. Beketoff[2]) niedergelegten Angaben macht aber das Jodsilber eine bemerkenswerthe Ausnahme, dessen Bildung sich nach der Gleichung $Ag + J = AgJ + 17000\,k$ vollzieht und dessen Molekularvolumen gröfser ist als die Summe der Atomvolumina. Der Verf. glaubt, dafs die Ursache der Abweichung in einer ganz besonderen physikalischen Structur der Substanz zu suchen sei, die sich ja merkwürdiger Weise auch durch Erwärmen zusammenzieht. Mit der Temperatur verschieben sich deshalb auch diese Verhältnisse, und schon bei 125° haben wir: AgJ Molekularvolumen 40,4; Ag Mol.-Vol. + J Mol.-Vol. 44,5.

H. Moissan und H. Gautier[3]) haben die specifische Wärme des Bors von Neuem bestimmt. Dieselbe ist zwischen 0° und 100° = 0,3066, zwischen 0° und 192° = 0,3407 und zwischen 0° und 235° = 0,3573. Aus diesen Daten läfst sich berechnen, dafs die Atomwärme 6,4 bei 400° erreicht wird.

---

[1]) Journ. chem. soc. 1, 315—327 (1895). — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28, 212 (1896). Nach freundl. Mittheilung des Herrn Kuriloff in Göttingen. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 7, 568—573.

In der 35. Abhandlung der „Calorimetrischen Untersuchungen" von F. Stohmann theilt dieser in Gemeinschaft mit R. Schmidt[1]) die Resultate „Ueber den Wärmewerth der Hippursäure, ihrer Homologen und der Anisursäure" mit. Es wurde gefunden:

Hippursäure	1012,6	Cal.
o-Tolursäure	1168,2	„
m-Tolursäure	1167,6	„
p-Tolursäure	1168,1	„
Benzoylalanin	1168,7	„
Benzoylsarkosin	1180,9	„
Phenacetursäure	1165,5	„
o-Toluylalanin	1322,3	„
p-Toluylalanin	1320,0	„
Anisursäure	1135,7	„

Von den zahlreichen, im verflossenen Jahre ausgeführten Messungen von Wärmetönungen sind die Bestimmungen einiger Esterificationswärmen von besonderem Interesse. So hat J. Cavalier[2]) die Esterificationswärme des tertiären Phosphorsäureäthyläthers dadurch ermittelt, dafs er Phosphoroxychlorid auf Natriumalkoholat einwirken liefs. Auf diesem Umwege ergab sich:


$$H_3PO_4\,(\text{kryst.}) + 3\,C_2H_6O = 3\,H_2O\,(\text{fl.}) + (C_2H_5)_3PO_4\,(\text{fl.}) - 9{,}4\ \text{cal.}$$

Analog fand P. Rivals[3]) für die Aethyläther der Mono- und Trichloressigsäure:


$$CH_2Cl - CO_2H\,(\text{fl.}) + C_2H_6O\,(\text{fl.}) = CH_2Cl - CO_2C_2H_5\,(\text{fl.}) + H_2O\,(\text{fl.}) + 3\ \text{cal.}$$

$$CCl_3 - CO_2H\,(\text{fl.}) + C_2H_6O\,(\text{fl.}) = CCl_3 - CO_2C_2H_5\,(\text{fl.}) + H_2O\,(\text{fl.}) + 2\ \text{cal.}$$

Diese Ester bilden sich also unter geringer Wärmeentwickelung, während umgekehrt bei der Esterification der Essigsäure eine geringe Wärmemenge verbraucht wird.

Elektrochemie.

Von den Leitern erster Classe wissen wir, dafs ihr Leitvermögen für die Elektricität dem für die Wärme parallel läuft, ja dafs sogar Proportionalität zwischen diesen beiden Eigenschaften besteht. Aus einer Arbeit Bredig's[4]) „Ueber Wärmeleitung und Ionenbewegung" können wir nun das interessante Resultat entnehmen, dafs sich dieser Parallelismus augenscheinlich auch bei den Leitern zweiter Ordnung wiederfindet. Dies kann man folgern, wenn man die Ergebnisse der Dissertation Höfker's[5]) „Ueber

[1]) Journ. f. pr. Chem. 53, 345—369. — [2]) Compt. rend. 122, 1486—1488. — [3]) Ibid. 122, 1489—1491. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 228—232. — [5]) Jena 1892.

die Wärmeleitung der Dämpfe von Aminbasen" mit denen einer früheren Arbeit Bredig's[1]) vergleicht. Die Sätze Höfker's lauten:

1. „Die mittlere Weglänge in Dämpfen metamerer Aminbasen bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur ist von der Lagerung der Atome abhängig."

2. „Die mittlere Weglänge metamerer Aminverbindungen ist um so gröfser, je mehr Alkyle mit dem Stickstoff verbunden sind. Es hat deshalb eine tertiäre Base eine gröfsere Weglänge als die entsprechende secundäre Base, und diese wiederum eine gröfsere, als die entsprechende primäre Base."

3. „Vergleicht man die primären Basen unter einander, so zeigt sich mit zunehmender Gröfse des Alkyls eine Abnahme der mittleren Weglänge; der Betrag dieser Abnahme vermindert sich aber mit zunehmender Alkylgröfse mehr und mehr. Dasselbe findet sich bei der Vergleichung der secundären Basen unter einander."

So weit das experimentelle Material Bredig's sehen läfst, kann man diese Sätze ohne Weiteres auf die Ionenbeweglichkeit übertragen; man hat nur immer zu setzen „Kationenbeweglichkeit" für „mittlere Weglänge".

Eine neue, sehr einfache und elegante Methode zur Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen ist von W. Nernst und E. Haagn[2]) angegeben worden. In den einen Zweig einer Wheatstone'schen Brücke werden zwei Condensatoren geschaltet, während die zu messende Zelle und ein veränderlicher Vergleichswiderstand den anderen Zweig bilden. Ein Punkt zwischen den Condensatoren und ein Punkt zwischen der Zelle und dem Vergleichswiderstande sind durch das Telephon verbunden. Auch in den noch ungetheilten Strom des Inductoriums wird ein Condensator eingeschaltet, so dafs die Zelle nirgends geschlossen ist und in diesem Zustande gemessen werden kann. Will man bei Stromentnahme messen, so legt man an die Zelle einen Nebenschlufs. Bei der Berechnung mufs dann natürlich darauf geachtet werden, dafs in dem einen Zweigstück der Brücke der Strom nicht nur durch die zu messende Zelle, sondern auch noch durch deren Nebenschlufs geht. Bei dem Vergleich der neuen Methode mit bisher gebräuchlichen ergab sich eine befriedigende Uebereinstimmung, bei sehr kleinen Widerständen aber (Cupronelemente) zeigte sie sich entschieden überlegen. An einem arbeitenden Cupronelement wurde gemessen:

---

[1]) Dieses Jahrb. 1894, S. 48 f. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 493—494.

Stromstärke	Widerstand
0 Amp.	0,0560 Ohm.
1 "	0,0601 "
1,2 "	0,0613 "
1,3 "	0,0616 "
1,5 "	0,0623 "
2 "	0,0642 "
0 "	0,0558 "

N. Zelinsky und S. Krapiwin[1]) haben „Ueber den elektrolytischen Zustand der Lösungen von Salzen und einiger Säuren in Methylalkohol" gearbeitet. Die Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, dafs sehr viele Salze, namentlich die Jodide und Bromide des Kaliums, Ammoniums, der alkylsubstituirten Ammoniumbasen, des Trimethylsulfins, der alkylirten Zinnbasen etc., in Methylalkohollösung mehr oder weniger weitgehend ionisirt sind. Auch konnte die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes in mehreren Fällen nachgewiesen werden. Die Leitfähigkeit der methylalkoholischen Lösungen von Oxalsäure, Jodsäure und Trichloressigsäure war eine nur geringe, doch folgt auch die letztgenannte Säure dem Verdünnungsgesetz. Merkwürdig ist die Leitfähigkeit wässerig-methylalkoholischer Lösungen; denn nicht nur durch Zusatz von 2 Proc. Methylalkohol zur wässerigen Lösung erhält man einen Rückgang der Leitfähigkeit, sondern auch die Lösungen mit 2 Proc. und 50 Proc. Wasser leiten schlechter, wie die mit absolutem Methylalkohol.

H. Euler[2]) hat „Ueber die Abhängigkeit des Dissociationsgrades einiger Säuren von der Temperatur und über ihre Dissociationswärme" gearbeitet. Es zeigte sich, dafs bei den untersuchten Säuren der Dissociationsgrad mit der Temperatur veränderlich ist; diese Veränderlichkeit ist zwar nicht sehr beträchtlich, aber für alle Verdünnungen ganz regelmäfsig, besonders zwischen 0° und 20° recht merklich und für die einzelnen Säuren verschieden. Während die Constanten der Salicylsäure und der m-Nitrobenzoësäure von 0° bis 50° langsam steigen, erreicht die der Benzoësäure bei 35°, die der Oxybenzoësäure zwischen 25 und 30° ein Maximum; die Constante der Toluylsäure sinkt von 0° an. Die Dissociationswärmen ändern sich erheblich mit der Temperatur, und zwar steigt allgemein die Dissociationswärme mit der Temperatur.

F. Ratz[3]) hat auf Veranlassung von Nernst die Dielektricitätsconstante von Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck untersucht. In Bezug auf den Einflufs der Temperatur ergab sich das Folgende: 1. Die Clausius-

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 35—52. — [2]) Ibid. **21**, 277—271. — [3]) Ibid. **19**, 94—112.

Mosotti'sche Constante $\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{1}{d}$ ist eine ausgesprochene Function der Temperatur und im Allgemeinen um so mehr von der Temperatur abhängig, je gröfser die Dielektricitätsconstante des Körpers ist. 2. Die Abweichungen zwischen den nach der Clausius-Mosotti'schen Theorie berechneten D. E. und den beobachteten fallen bis zu Temperaturintervallen von 30° stets unter 10 Proc. 3. Die D. E. des Wassers weist bei 4° kein Maximum auf. — Ueber den Einflufs des Druckes ergab sich u. a.: 1. Die Clausius-Mosotti'sche Constante ist auch eine Function des Druckes. 2. Die D. E. wird im Allgemeinen wenig, stets jedoch in dem Sinne durch Druck beeinflufst, dafs eine Zunahme des Druckes auch eine Zunahme der D. E. bewirkt. 3. Gleiche Aenderungen des Volumens, die durch Druck hervorgebracht werden, haben einen erheblich kleineren Einflufs auf die D. E. als diejenigen, die durch Temperatur erzeugt werden.

Ein Beitrag zur Lösung der Frage, welche Abhängigkeit besteht zwischen der chemischen Natur und den physikalischen Eigenschaften eines Lösungsmittels und seiner Kraft, die in ihm gelösten Substanzen in Ionen zu spalten, ist von H. Zanninovich-Tessarin[1]) geliefert worden, und zwar studirte er die elektrolytische Dissociation der Lösungen in Ameisensäure. Nernst hat die durch bislang nur auf wenig umfangreiches Zahlenmaterial gestützte Vermuthung ausgesprochen, dafs Parallelismus zwischen der Dielektricitätsconstante und dem Ionisationsvermögen der Lösungsmittel bestehe. Da nun die Ameisensäure eine nur wenig kleinere Dielektricitätsconstante besitzt, als Wasser[2]), so mufste man bei ihr nach jener Theorie ebenfalls ein hohes Ionisationsvermögen erwarten. Für die Untersuchung erschien Ameisensäure noch deshalb ganz besonders geeignet, weil sie es ermöglichte, den Grad der Ionenspaltung sowohl durch Leitfähigkeitsmessungen, wie auch aus Gefrierpunktserniedrigungen zu ermitteln.

Die untersuchten Salze KCl, NaCl, NH_4Cl, LiCl, KBr, NaBr und NH_4Br ergaben nun sämmtlich um 50 und mehr Proc. zu grofse molekulare Erniedrigungen, woraus der Verfasser auf weitgehende Ionenspaltung schliefsen zu sollen glaubt. Merkwürdiger Weise gedenkt der Verfasser gar nicht der Möglichkeit einer durch Massenwirkung mehr oder weniger weitgehenden Umsetzung, wie $KCl + HCO_2H = KCO_2H + HCl$, welche augenscheinlich ganz ebenso wie eine Ionenspaltung auf den Gefrierpunkt einwirken würde. Essigsäure und Trichloressigsäure gaben

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 251—260; Gazz. chim. Ital. 26, 311—323. — [2]) Für Wasser ist K = 75,50; für Ameisensäure K = 62,00 und für Methylalkohol K = 34,05.

normale Gefrierpunktserniedrigungen, liefsen also Ionenspaltung nicht erkennen, während bei Salzsäure die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen gar nur die Hälfte von den berechneten waren, so dafs hier Doppelmoleküle angenommen werden müfsten. Die mitgetheilten Zahlen sind übrigens insofern etwas bedenklich, als der Grad der Dissociation und Association theilweise von der Concentration merkwürdig unabhängig erscheint, oder den allgemein gültigen Gesetzen geradezu widerspricht. Aus seinen Leitfähigkeitsmessungen glaubt der Autor ähnliche Schlüsse ziehen zu sollen, wie aus seinen Gefrierpunktserniedrigungen, jedoch hat auch bei diesen Messungen die grofse Eigenleitung des Lösungsmittels sehr störend gewirkt. Im Grofsen und Ganzen scheint die Nernst'sche Theorie durch die vorliegende Arbeit doch eine neue Stütze gewonnen zu haben.

Obwohl die Essigsäure in chemischer Hinsicht die der Ameisensäure am nächsten stehende Substanz ist, unterscheidet sie sich physikalisch von letzterer sehr wesentlich durch ihre weit kleinere Dielektricitätskonstante, $K = 10{,}5$. Es war deshalb von grofsem Interesse, das Ionisationsvermögen beider Säuren mit einander zu vergleichen. Chlorwasserstoffsäure besitzt in Eisessig gerade so wie in Ameisensäure das doppelte Molekulargewicht, Bromnatrium und Chlorlithium aber verhalten sich in beiden Lösungsmitteln ganz verschieden; denn während Bromnatrium in Ameisensäure nach Ansicht des Verfassers etwa zur Hälfte gespalten ist, zeigt es in Essigsäure das normale Molekulargewicht, und das in Ameisensäure zu etwa 75 Proc. ionisirte Chlorlithium bildet in Essigsäure gar Doppelmoleküle, und zwar quantitativ, ganz wie die zu Grunde liegende Chlorwasserstoffsäure. Nach diesen Resultaten läuft also ganz augenscheinlich die Moleküle spaltende Kraft von Lösungsmitteln mit der Gröfse ihrer Dielektricitätsconstante parallel, ohne dafs jedoch geradezu Proportionalität besteht, indem hier augenscheinlich auch noch andere Eigenschaften der Lösungsmittel — physikalische sowohl wie auch chemische — eine mehr oder minder wichtige Rolle spielen. — Auch die ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, dafs die Salzsäure trotz ihrer „Stärke“ in Ameisensäure gelöst, nur sehr wenig ionisirt sein kann.

Schüttelt man eine wässerige Lösung von Zinksulfat mit Aether bis zum Gleichgewicht, so wird etwas von dem Salze in den Aether übergehen. Taucht man nun Zink in die ätherische Lösung, so wird sich zwischen dem Metall und der Lösung eine Potentialdifferenz ausbilden, die augenscheinlich ebenso grofs sein mufs, als die Differenz zwischen dem Metall und der mit der ätherischen Lösung im Gleichgewicht stehenden wässerigen Lösung. Mit der Theorie und experimentellen Untersuchung solcher und ähnlicher Erscheinungen

beschäftigt sich eine sehr umfangreiche Arbeit R. Luther's[1]). Nach einer orientirenden Einleitung behandelt der Verfasser zunächst die Theorie des Vertheilungsgleichgewichtes bei Nichtelektrolyten und dann bei Elektrolyten. Die Ergebnisse der theoretischen Entwickelungen wurden dann so weit als möglich experimentell geprüft. Wässerige, mit Mercurosulfat gesättigte Lösungen von Zinksulfat, Cadmiumsulfat oder Kupfersulfat wurden mit Aether, Isobutylalkohol und solchen Gemengen von Aethyl- resp. Methylalkohol mit Aether geschüttelt, dafs Trennung in zwei Schichten eintrat. Die Schichten wurden in einem U-Rohre vorsichtig über einander geschichtet und beiderseits mit zweckentsprechenden Elektroden versehen. Die erste Versuchsreihe galt der Prüfung des theoretisch abgeleiteten Satzes, dafs aus im Vertheilungsgleichgewicht stehenden Lösungen keine Concentrationskette gebildet werden kann. Für die Messungen sollte das Capillarelektrometer als Nullinstrument verwendet werden, jedoch scheiterte der Versuch daran, dafs sich das ganze System viel polarisirbarer erwies, als die capillare Quecksilberkuppe des Elektrometers selbst. Aus demselben Grunde konnte die elektromotorische Kraft „heteronomer" Elemente mit ätherischen etc. Lösungen mit dem Capillarelektrometer nicht gemessen werden. („Heteronom" nennt der Verfasser Elemente, die in einer Lösung eine anionogene und eine kationogene Elektrode enthalten. „Ionogen" heifst umkehrbar in Bezug auf ein Ion.) — Mehr Erfolg hatte die Prüfung des Satzes: gleichartige heteronome Elemente mit gesättigten Lösungen haben die gleiche elektromotorische Kraft, unabhängig vom Lösungsmittel. Quecksilber, Quecksilbersulfat gegen gesättigte Zinksulfatlösung, Zink ergab z. B., wenn die Lösungsmittel Aethyl- resp. Methylalkohol der angegebenen Concentrationen waren, die folgenden Potentiale:

Procentgehalt des Alkohols	0 Proc.	10 Proc.	30 Proc.	50 Proc.
Aethylalkohol	1,425	1,423	1,422	1,418
Methylalkohol	1,425	1,425	1,421	1,420

Wegen zahlreicher anderer, nicht minder interessanter Ergebnisse der Untersuchung mufs auf das Original verwiesen werden.

R. Ihle[2]) hat eine eingehende Untersuchung „Ueber die katalytische Wirkung der salpetrigen Säure und das Potential der Salpetersäure" veröffentlicht. Er fafst die Resultate seiner Arbeit in die folgenden Sätze zusammen.

1. Die elektromotorische Kraft eines geschlossenen Grove-Elementes hängt ab sowohl von dem Potential, als auch von der Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure. Da letztere sich mit

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 529—571. — [2]) Ibid. 19, 577—591.

der Verdünnung der Säure stark vermindert, so wird bei etwa 35 proc. Salpetersäure das Grove-Element zum Smee-Element. In Folge der beschleunigenden Wirkung, welche salpetrige Säure auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure ausübt, wird die elektromotorische Kraft einer mit verdünnter Salpetersäure beschickten Kette durch Zufügen von Kaliumnitrit erhöht.

2. Das Potential der Salpetersäure hängt ab: a) von dem Concentrationsgrade der Säure, indem es mit diesem zunimmt. Es beträgt bei einer Säure von 6 Proc. (Vol.) HNO_3 — 1,23 Volt, bei einer Säure von 95 Proc. — 1,52 Volt; b) von der Gegenwart salpetriger Säure, welche es mehr oder weniger herabdrückt, und zwar äufsert sich dieser Einflufs als eine logarithmische Function der Concentration der in der Salpetersäure vorhandenen salpetrigen Säure. Für Potentialbestimmungen der Salpetersäure — und wohl aller Oxydations- und Reductionsmittel überhaupt — sind nur solche Methoden zu wählen, welche die Messung der elektromotorischen Kraft bei möglichst vollkommener Stromlosigkeit gestatten, da sonst bei sehr verdünnten Säuren in Folge der geringen Oxydationsgeschwindigkeit Polarisation eintritt und dadurch ungenaue Resultate erhalten werden.

3. Das Potential der salpetrigen Säure liegt niedriger als das der Salpetersäure, bei ungefähr — 0,95 Volt. Es wird von dem Concentrationsgrade und wahrscheinlich auch von eventuell vorhandenen höheren und niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs beeinflufst.

R. Löwenherz[1]) hat aus der elektromotorischen Kraft der Kette



$$H_2 \mid {}^1/_{10}\,n\,HCl \mid {}^1/_{10}\,n\,LiCl \mid {}^1/_{10}\,n\,NaOH \mid H_2$$

die Ionisation des Wassers zu $1{,}187 \,.\, 10^{-7}$ abgeleitet. Durch steigenden Zusatz von Alkohol zum Wasser ging dessen Ionisationsgrad zurück, dieses ionisirt seine eigenen Moleküle stärker, als es der Alkohol vermag. Sehr wenig Wasser in Alkohol verhält sich ganz wie ein sehr wenig ionisirter Leiter und folgt den betreffenden Gesetzen.

Im Allgemeinen besteht zwischen einer verdünnteren und einer concentrirteren Lösung einer Säure eine gewisse Potentialdifferenz, jedoch wird dieselbe, wie O. F. Tower gelegentlich seiner Arbeit über Superoxydelektroden[2]) beobachtet hatte, durch Zwischenschaltung einer normalen Chlorkaliumlösung nahezu aufgehoben, wie sich das aus der Planck'schen Formel über die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen mit verschiedenen Ionen herleiten läfst. Eine weitere Forderung dieser Formel ist, dafs die Wirksamkeit der Chlorkaliumlösung mit fortschreitender Verdünnung

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 283—303. — [2]) Dieses Jahrb. 1895, S. 53 f.

nachlassen mufs. O. F. Tower[1]) hat es nun unternommen, diese Beziehungen experimentell zu prüfen, und er hat gefunden, dafs sich im Allgemeinen die Thatsachen den Forderungen der Theorie gut anschliefsen.

Die schwierige Frage nach den „Potentialsprüngen zwischen Gasen und Flüssigkeiten“ ist von F. B. Kenrick[2]) einer eingehenden und sorgfältigen experimentellen Prüfung unterzogen worden. Der Verfasser zieht aus seinen Resultaten die folgenden Schlüsse:

1. Potentialsprünge sind im Allgemeinen an der Grenzfläche zwischen Gasen und Flüssigkeiten vorhanden.

2. Diese Potentialsprünge können paarweise, wenigstens im Falle der Luft, nach dem bewufsten Verfahren genau bestimmt werden, sofern die Flüssigkeitskette des betreffenden Flüssigkeitspaares bekannt ist.

3. Die einzelnen Sprünge jedes Paares sind von einander unabhängig, indem das Spannungsgesetz bei deren Summen besteht.

4. Die Geschwindigkeit in der Bildung der Potentialsprünge (Doppelschichten) ist in den meisten Fällen so grofs, dafs dieselben von der Bildungsgeschwindigkeit der Oberfläche unabhängig sind. Bei Lösungen gewisser organischer Substanzen ist dies aber nicht der Fall.

5. Der Potentialsprung an der Grenzoberfläche zwischen normaler Chlorkaliumlösung und Luft ist wahrscheinlich klein.

6. Die Potentialsprünge an der Luftoberfläche von Lösungen stark dissociirter Substanzen sind für gewöhnlich klein, aber dem Zeichen nach verschieden.

7. Der Zusatz von gewissen organisirten Stoffen zu einer eine dissociirte Substanz enthaltenden Lösung bringt dagegen viel gröfsere Potentialsprünge zu Stande, und die Fähigkeit, diese Differenzen zu verursachen, ist der Eigenschaft, die Oberflächenspannung zu vermindern, parallel.

8. Ersetzen der Luft durch Leuchtgas oder Wasserstoff scheint wenig Einflufs auf die Potentialdifferenzen zu haben.

Zu den „Studien über Superoxydelektroden“ von O. F. Tower[3]), über welche im vergangenen Jahre berichtet wurde, ist nachzutragen, dafs eine neuere Arbeit von W. A. Smith[4]) über denselben Gegenstand leider zum Theil recht abweichende Resultate ergeben hat; hiernach ist die Superoxydelektrode nur unter besonderen Bedingungen und mit Vorbehalt zur Concentrationsbestimmung der Wasserstoffionen brauchbar.

In einer Arbeit „Zur Theorie der Bleiaccumulatoren“ spricht C. Liebenow[5]) seine Ansicht über die Entstehung des

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 198—206. — [2]) Ibid. 19, 625—656. — [3]) Dieses Jahrb. 1895, S. 53 f. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 93—107; siehe auch ibid. 21, 90—92. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 420—422.

Bleisuperoxydes dahin aus, dafs dasselbe aus den Ionen PbO_2'' durch Abgabe der elektrischen Ladungen an der Anode gebildet wird. Die Genesis dieser Ionen ist die folgende. Das Ion Pb'' bildet durch Hydrolyse mit den Ionen OH' das Hydroxyd $Pb(OH)_2$, das sich als sehr schwache zweibasische Säure primär in $Pb(OH)O'$ und dann weiter in PbO_2'' nebst den dazu gehörigen Wasserstoffionen spaltet. Qualitativ sind diese Reactionen natürlich nicht nur möglich, sondern sogar selbstverständlich; wenn man aber berücksichtigt, dafs der Elektrolyt des Bleiaccumulators eine recht starke Schwefelsäure ist, so wird man doch einwenden müssen, dafs im Hinblick auf die in grofser Concentration vorhandenen Wasserstoffionen schon die Hydrolyse des Pb'' unter einen angebbar kleinen Betrag sinken mufs, ganz abgesehen davon, dafs die in zwei Stufen verlaufende Ionisation der sehr schwachen Säure $Pb(OH)_2$ aus demselben Grunde auch noch sehr stark beeinträchtigt wird. Den weiterhin erbrachten[1]) umständlichen Beweis dafür, dafs in einer alkalischen Bleihydroxydlösung das Blei wesentlich nicht als Pb'' vorhanden ist, hätte der Autor durch den einfachen Hinweis auf die allgemein bekannte Thatsache ersetzen können, dafs derartige Bleilösungen sich in Bezug auf das Blei analytisch anormal verhalten.

Bekanntlich vermögen schon kleinere elektromotorische Kräfte, als es die Zersetzungsspannung des Wassers ist, in wässerigen Lösungen verdünnter Säuren dauernde, wenn auch sehr schwache Ströme, die sogenannten „Convectionsströme“ Helmholtz' zu erzeugen, ohne dafs augenfällige Aenderungen im Elektrolyten vor sich gehen. Mit diesen Convectionsströmen haben sich nun F. Richarz und C. Lonnes[2]) eingehend beschäftigt, und zwar konnten sie den Nachweis liefern, dafs das Zustandekommen dieser Ströme wesentlich auf der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Kathode beruht. Zum qualitativen Nachweis des Superoxydes bedienten sich die Forscher der Titansäurereaction, die ihnen noch 0,015 mg in 120 ccm mit Sicherheit anzeigte. Quantitativ konnten durch Titration (mit Permanganat unter Zuhülfenahme der Jodometrie) noch 0,03 mg in 120 ccm mit einer Sicherheit von etwa 2 Proc. der vorhandenen Menge bestimmt werden. Derartig verdünnte, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösungen hielten sich wochenlang so gut wie unverändert. Zunächst ergab sich nun, dafs sich an mit Wasserstoff beladenen Elektroden aus Platin und Gold — im Gegensatz zu solchen aus Palladium — keine nachweisbare Menge von Wasserstoffsuperoxyd bildet. Als jedoch der Convectionsstrom, dessen Intensität durch das Silbervoltameter bestimmt wurde, zwischen

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 653—655. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 145—150.

ausgeglühten Elektroden aus diesen drei Metallen circulirte, konnte jedesmal die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden, jedoch war es immer weniger, als der transportirten Silbermenge entsprach. Die Stromstärke war am stärksten zwischen Palladium, am kleinsten zwischen Gold; diese Reihenfolge entspricht der Aufnahmefähigkeit der Metalle für Wasserstoff. Bei Anwendung von Palladiumelektroden geht die Stromintensität zurück, je reicher die Elektroden mit Wasserstoff beladen sind, während die Bildung von Superoxyd immer reichlicher wird und schliefslich sogar die theoretische Ausbeute um das Vielfache übertreffen kann — eine Folge der spontanen Wasserstoffsuperoxydbildung an wasserstoffbeladenen Palladiumblechen. Platinelektroden zeigen diese Erscheinung nicht. Hier nähert sich die gefundene Menge nur mehr und mehr der berechneten. Versuche mit wechselnden elektromotorischen Kräften ergaben das Resultat, dafs unterhalb 1,0 Daniell Wasserstoffsuperoxyd als entstanden nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, stets jedoch mit der Kraft 1,1 Daniell und höher.

J. Daniell[1]) hatte angegeben, dafs sehr dünne, in die Strombahn des Voltameters eingeschaltete Blättchen von Gold, Platin oder Aluminium weder Polarisation noch Widerstandsänderungen bedingten. Obwohl sich kein Kupfer auf den Blättchen niederschlug, sollten die Ionen doch nicht durch letzteres hindurchwandern, wohl aber gab der Verfasser an[2]), dafs merkwürdiger Weise eine Diffusion von Schwefelsäure und Kupfersulfat durch das Goldblättchen hindurch stattfinde. H. Luggin[3]) möchte die Beobachtungen Daniell's auf Poren in den dünnen Metallblättchen zurückführen — eine Erklärung, die aber L. Arons[4]) nicht gelten lassen will. Er nimmt vielmehr an, dafs sich bei schwächeren Strömen die polarisirenden Gase durch die dünne Metallschicht hindurch vereinigen, während sich bei stärkeren Strömen die gewöhnliche Polarisation im Betrage von etwa 2,7 Volt geltend macht.

Einige interessante Elektrosynthesen anorganischer Salze hat R. Lorenz kennen gelehrt. Aus seiner ersten Arbeit „Ueber die Darstellung von Kaliumpermanganat auf elektrochemischem Wege"[5]) geht hervor, dafs man das Mangan des als Hochofenproduct in grofsen Mengen gewonnenen Ferromangans direct in Kaliumpermanganat verwandeln kann, wenn man das Ferromangan als Anode bei der Elektrolyse einer Alkalihydroxydlösung verwendet. Als Kathode wurde eine poröse Kupferoxydplatte (aus einem Cupronelemente) benutzt. Die beabsichtigte

[1]) Wied. Ann. 49, 281—283 (1893). — [2]) Phil. Mag. 37, 288—300 (1894). — [3]) Wied. Ann. 56, 347—352 (1895). — [4]) Ibid. 57, 201—208 (1896). — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 393—395 (1896).

Reaction beginnt schon bei 1½ Volt Klemmspannung und wird von 2 Volt an sehr lebhaft. Der Eisengehalt des Ferromangans stört weiter gar nicht, indem er quantitativ als Eisenhydroxydschlamm ausfällt. In der zweiten Arbeit „Ueber die Darstellung von Kaliumpyrochromat auf elektrochemischem Wege“[1]) zeigt derselbe Autor, dafs sich das Kaliumpyrochromat ganz analog aus Ferrochrom darstellen läfst. Angaben über die eventuelle technische Anwendbarkeit der Methoden sind nicht gemacht worden.

Für die Theorie der Elektrolyse gemischter Elektrolyte ist eine Beobachtung H. Moissan's[2]) von Interesse, welcher fand, dafs elektrolytisch gewonnenes Aluminium 0,1 bis 0,42 Proc. Natrium enthält.

J. Remsen hatte geglaubt, auf Grund von Versuchen über die Einwirkung von Kupfersulfat auf Eisen (1881) annehmen zu müssen, dafs diese Reaction in hohem Grade durch magnetische Kräfte beeinflufst würde. Von F. A. Wolff[3]) angestellte Versuche haben nun ergeben, dafs die Reaction zwischen dem Kupfersalz und dem Eisen nicht direct vom Magnetismus beeinflufst wird, dafs wohl aber eine Wirkung dadurch hervorgerufen wird, dafs die Eisensalze an gewissen Stellen unter der Einwirkung des Magnetismus concentrirt werden.

In Fortsetzung seiner Arbeit „Versuche zur Begründung eines gemeinsamen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens“ hat R. Lorenz „Die elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid“ genauer bestimmt[4]). Dieselbe wurde zu 1,49 bis 1,50 Volt gefunden.

C. E. Linebarger[5]) hat die Dielektricitätsconstanten von Flüssigkeitsgemischen gemessen und gefunden, dafs die Constanten der Mischungen nur sehr selten oder nie genau aus den Constanten und den Mengenverhältnissen der Componenten berechnet werden können.

Zur Ladung des Lippmann'schen Capillarelektrometers ist unter gewissen Bedingungen eine mefsbare Zeit erforderlich. N. Kasankin[6]) hat nun versucht, durch derartige Zeitmessungen grofse Widerstände und die Capacität des Elektrometers zu bestimmen. Es zeigte sich, dafs die zur Ladung erforderlichen Zeiten den zwischengeschalteten Widerständen im Mittel proportional sind, jedoch sind die Abweichungen der Einzelbestimmungen unter einander nicht unbeträchtlich.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 396—397. — [2]) Compt. rend. 121, 794—798. [3]) Amer. Chem. Journ. 17, 122—139. — [4]) Zeitschrift f. anorg. Chem. 12, 272—276. — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 131—134. — [6]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28, 15 (1896). Nach dem russischen Text durch freundliche Vermittelung des Herrn Kuriloff in Göttingen.

Chemische Mechanik.

Unsere Kenntnisse über den Einflufs, welchen der Druck auf die Geschwindigkeit von Reactionen in flüssiger Phase ausübt, waren bislang noch recht lückenhaft. V. Rothmund[1]) hat deshalb diesbezügliche Versuche angestellt und die Zuckerinversion und die Verseifung von Estern unter dem Einflufs von Säuren und Salzen bei Drucken bis zu 500 Atmosphären studirt. Es ergab sich, dafs Drucksteigerung sowohl eine beschleunigende, als auch eine verzögernde Wirkung ausüben kann, indem die Inversion bei 500 Atm. um etwa 5 Proc. langsamer verläuft — wie schon Röntgen 1892 gefunden hatte —, während die Verseifung sowohl bei Methyl- wie auch bei Aethylacetat durch denselben Druck um etwa 20 Proc. beschleunigt wird. Bei Zusatz von Chlorkalium oder bei einer Aenderung der Concentration der Säure oder des Esters war die Einwirkung des Druckes nicht merklich verschieden. Der Grund für den Einflufs des Druckes darf also nicht in einer Aenderung des Ionisationsgrades der Säure gesucht werden, wohl aber kann die Erscheinung durch die Annahme erklärt werden, dafs das Gleichgewicht zwischen den „activen“ und „inactiven“ [2]) Molekülen durch den Druck verschoben wird, und zwar je nach den Volumenverhältnissen in verschiedenem Sinne.

In einer Arbeit „Die Bildungsweise des Kohlendioxyds beim Verbrennen von Kohlenstoffverbindungen theilt H. B. Dixon [3]) im Anschlufs an andere Arbeiten die folgenden Thatsachen mit:

1. In trockenem Kohlenoxydknallgas wird bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen durch den elektrischen Funken keine Explosion veranlafst.

2. Stöfst feuchtes Kohlenoxydknallgas an trockenes, so hört eine Explosion in ersterem an der Berührungsstelle beider auf. Brennendes trockenes Kohlenoxyd erlischt in trockener Luft.

3. Feuchtigkeit beschleunigt die Explosionswelle.

5. Trockene Kohle glüht nicht, wenn sie in trockenem Sauerstoff erhitzt wird, geht aber in Kohlenoxyd über. Bei Gegenwart von Platinschwarz entsteht Kohlendioxyd.

7. Trockenes Kohlenoxydknallgas geht an einem glühenden Platindraht ohne Flammenbildung in Kohlendioxyd über.

11. Feuchtigkeit ist auch bei der Oxydation und Verbindung vieler anderer Substanzen von grofsem Einflufs.

So interessant nun die hier aufgeführten Thatsachen auch sind — ein Theil mufste aus Raummangel fortgelassen werden —,

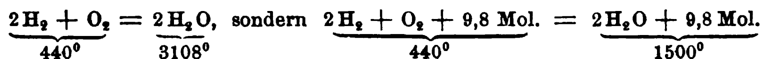
---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 168—179. — [2]) Vergl. hierzu Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 233. — [3]) Journ. chem. Soc. 1896, S. 774—789.

so sind doch die vom Verf. sorgfältig zusammengetragenen zahlreichen Erklärungsversuche der verschiedensten Autoren für den Einfluſs der Feuchtigkeit beinahe noch interessanter. Dem Verf. genügen sie alle nicht und er fügt deshalb einen neuen hinzu, der auch nicht gerade sehr befriedigend erscheint. Beherzigenswerth ist, was W. Ostwald in einem Referat über die Arbeit zu derartigen „Erklärungen" sagt, und es sei deshalb hierauf verwiesen [1]).

In einer Arbeit „Ueber den Verlauf chemischer Reactionen bei Gasen" hat L. Storch [2]) die Untersuchungen van't Hoff's über die Bildung von Wasser aus Knallgas rechnerisch verwerthet. Identificirt man die Concentration des Knallgases mit seiner activen Menge, so muſs der Reactionsverlauf durch die Gleichung $dc:dt = -kc^n$ dargestellt werden. Setzt man in dieser Gleichung $k = 0{,}004725$ und $n = 9$, so erhält man eine überraschend gute Uebereinstimmung für die Wasserbildung aus feuchtem Knallgas, während $k = 0{,}003091$ und $n = 12$ wird, wenn das angewendete Knallgas von vornherein trocken ist. Die Wasserbildung aus Knallgas erscheint demnach als ein Vorgang weit höherer Ordnung, als es nach der üblichen Gleichung $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ zu erwarten war. Um diese Erscheinung zu erklären, stellte nun der Verf. folgende Betrachtung an. Wenn sich aus zwei Molekülen Wasserstoff und einem Molekül Sauerstoff ohne Wärmeabfuhr nach auſsen zwei Moleküle Wasser bildeten, so hätten dieselben, wenn die Vereinigung bei 440° stattfindet, eine Temperatur von 3100 resp. 3800°. Da Wasser bei dieser Temperatur nicht bestehen kann, muſs die gebildete Wärme groſsentheils nach auſsen abgeführt werden. Diese Wärme können aber zunächst nur die Gasmoleküle der nächsten Umgebung aufnehmen, und zwar sind bei constantem Druck 9,8 resp. 4,7 solcher „Abkühlungsmoleküle" erforderlich, um die Temperatur der entstandenen Wassermoleküle auf 1500 resp. 2000° hinunterzubringen. Für constantes Volumen müssen 12,9 resp. 6,7 Mol. abkühlend wirken.

Die Gleichungen lauteten dann also z. B. nicht



$$\underbrace{2H_2 + O_2}_{440^0} = \underbrace{2H_2O}_{3108^0}, \text{ sondern } \underbrace{2H_2 + O_2 + 9{,}8\,\text{Mol.}}_{440^0} = \underbrace{2H_2O + 9{,}8\,\text{Mol.}}_{1500^0}$$

Es wären demnach für die Reaction nicht 3, sondern 13 Mol. erforderlich, so daſs n nicht, wie nach der ersten Reaction zu erwarten, gleich 3, sondern gleich 13 wäre.

Victor Meyer und M. von Recklinghausen [3]) berichteten über sehr interessante Erscheinungen, welche gelegentlich der

[1]) Siehe Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 329. — [2]) Ibid. 19, 1—12. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 2549—2560.

langsamen Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch neutrale und saure Permanganatlösungen gemacht wurden. Da die bisher angestellten Versuche nur vorläufige und die erhaltenen Resultate noch voll von scheinbaren Widersprüchen sind, so soll der Bericht über dieselben einstweilen noch verschoben werden. Nur so viel kann jetzt schon mit einiger Sicherheit vorhergesagt werden, dafs bei den fraglichen Reactionen die Wasserstoffionen eine ganz wesentliche Rolle zu spielen scheinen.

Die Reactionsgeschwindigkeit zwischen Jodäthyl und Silbernitrat in äthyl- und methylalkoholischer Lösung ist von V. Chiminello [1]) eingehend studirt worden. Die Reaction erwies sich bei 0° als eine solche zweiter Ordnung, wie das nach der Umsetzungsgleichung auch zu erwarten war:



$$C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5NO_3 + AgJ.$$

Bei wenig höherer Temperatur jedoch, nämlich schon bei 10° und bei 15°, treten in Folge von Nebenreactionen Störungen auf, die sich in methylalkoholischer Lösung sogar schon bei 0° bemerkbar machen.

Gelegentlich einer Untersuchung „Ueber die Reduction der Eisenoxyde durch Kohlenoxyd" will J. Braithwaits [2]) Beobachtungen gemacht haben, die mit einfachen Gesetzmäfsigkeiten des chemischen Gleichgewichts in Widerstreit gerathen würden. Hätte der Autor über einige physikalisch-chemische Kenntnisse verfügt, so würde er auch darauf aufmerksam geworden sein, dafs sich seine Ergebnisse zum Theil selbst widersprechen. Er würde dann auch nicht gefunden haben, dafs in den schliefslichen Gasgemischen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd immer in sehr einfachem molekularen Verhältnifs zu einander stehen.

In einer Arbeit „Ueber die Esterificirung durch alkoholische Salzsäure" beschrieb H. Goldschmidt [3]) Versuche über den Einflufs der Salzsäureconcentration auf die Esterificirungsgeschwindigkeit der Benzoësäure in äthylalkoholischer Lösung, den Einflufs von Wasserzusatz auf die Geschwindigkeit, die Beeinflussung der Geschwindigkeit bei Ersatz der Salzsäure durch andere Säuren, sowie die Esterificirungsgeschwindigkeiten einer Reihe substituirter Benzoësäuren. Da der Alkohol im Vergleich zu den organischen Säuren stets in einem sehr grofsen Ueberschusse angewendet wurde, so kann die Reaction als solche erster Ordnung aufgefafst werden, und dem entsprechend erwies sich denn auch der Ausdruck

$$\frac{1}{t} \cdot log \frac{a}{a - x}$$

---

[1]) Gazz. chim. 25 [2], 410—418. — [2]) Chem. News 72, 211. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3218—3227 (1895).

für jede Salzsäureconcentration als constant, und zwar waren die Constanten der verschiedenen Reihen proportional den Salzsäureconcentrationen, gerade so, wie das bei der Zuckerinversion und ähnlichen katalytischen Vorgängen der Fall ist. Wasserzusatz verzögert die Reaction, so dafs in Alkohol von 90 Proc. die Geschwindigkeitsconstante nur noch $^1/_{25}$ so grofs ist, wie in absolutem Alkohol. Der Verf. glaubt diese Erscheinung nicht auf den durch das Wasser veranlafsten Rückgang des nicht ionisirten Antheiles der Salzsäure zurückführen zu dürfen, weil diese Erklärung in Widerstreit gerathe mit Schlüssen über den Grad der Ionisation von Chlorwasserstoff in verdünntem Alkohol, die man aus den molekularen Leitfähigkeiten solcher Lösungen ziehen müsse. Er ist vielmehr geneigt, die Aenderung der Reactionsgeschwindigkeit nur auf die Aenderung des Mediums zurückzuführen.

Bromwasserstoff wirkt fast ebenso stark, wie Chlorwasserstoff, Pikrinsäure aber ergiebt eine Geschwindigkeitsconstante, die nur etwa $^1/_{15}$ so grofs ist, als die der Halogenwasserstoffsäuren, und analog verhält es sich mit den Leitfähigkeiten dieser Säuren in alkoholischer Lösung [1]). Diese Thatsache läfst schliefsen, dafs die Wasserstoffionen das katalytisch wirkende Agens sind, obwohl diese Annahme mit dem soeben erwähnten Einflusse zugesetzten Wassers nicht recht in Uebereinstimmung ist.

Interessant sind die Geschwindigkeitsconstanten, welche substituirte Benzoësäuren in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff als Katalysator ergeben haben:

Benzoësäure . . . . $K =$	0,0428
o-Toluylsäure	0,0111
m-Toluylsäure	0,0470
p-Toluylsäure	0,0241
o-Brombenzoësäure	0,0203
m-Brombenzoësäure	0,0553
p-Brombenzoësäure	0,0450?
o-Nitrobenzoësäure	0,0028
m-Nitrobenzoësäure	0,0296
p-Nitrobenzoësäure	0,0261
o-Hydroxybenzoësäure	0,0021
Phenylessigsäure	3,33

Wie ersichtlich ist, besitzen die orthosubstituirten Säuren stets bedeutend kleinere Esterificirungsgeschwindigkeiten, als die Benzoësäure selbst. Metasubstitution wirkt in zwei Fällen beschleunigend, in einem Falle aber verlangsamend, und ähnlich verhält es sich mit der Parasubstitution. Auffallend grofs ist die Geschwindigkeitsconstante der Phenylessigsäure. Wenn auch diese Resultate zum Theil in Uebereinstimmung mit den Victor Meyer'schen Beobachtungen über die Esterificirbarkeit organischer Säuren [2]) sind,

---

[1]) Siehe dieses Jahrbuch. 4, 52. — [2]) Ibid. 5. 199.

so scheint es doch zur Zeit unmöglich, den Zusammenhang zwischen Constitution und Reactionsgeschwindigkeit in befriedigender Weise zu erklären.

Zur Stütze seiner Ansicht, daſs die Beschleunigung der Esterbildung beim Zusatz stärkerer Säuren auf die Wirkung von Wasserstoffionen zurückzuführen ist, hat Goldschmidt in einer weiteren „Untersuchung über die Esterbildung“[1]) die Verminderung der beschleunigenden Wirkung des Katalysators durch Zusatz gleichioniger Elektrolyte studirt. Zunächst wurde die Esterificirung von Phenylessigsäure durch Aethylalkohol unter Anwendung von Pikrinsäure mit und ohne Zusatz von pikrinsaurem p-Toluidin untersucht. Berechnet man wie oben den Ausdruck $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$, so ergiebt sich derselbe um so kleiner, je mehr Toluidinpikrat zugegen ist, je mehr also die Ionisation der Pikrinsäure durch die Anionen des Pikrates zurückgedrängt ist. Es ist nämlich für

0,01 normale Pikrinsäure ohne Pikrat	$K = 0{,}0187$
0,01 „ „ + 0,01 normales Pikrat	$K = 0{,}0086$
0,01 „ „ + 0,02 „ „	$K = 0{,}0072$

Sichtlich vorhandene Störungen finden wohl dadurch ihre Erklärung, daſs das durch die Esterification gebildete Wasser durch Hydrolyse des Pikrates den Katalysator fortschreitend vermehrt. Deshalb wirkt auch Pikrat für sich allein schwach beschleunigend.

Die Auffassung, daſs die katalytische Wirkung der Säuren bei der Esterbildung durch Wasserstoffionen bedingt sei, findet durch diese Ergebnisse eine neue Stütze. Man wird deshalb auch die directe Esterbildung (ohne Zusatz einer anderen Säure) als einen Fall von Autokatalyse anzusehen haben. Als die Esterification von Trichloressigsäure in Aethylalkohol bei 25⁰ studirt wurde, zeigte es sich, daſs der Ausdruck $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$ weder in den einzelnen Versuchsreihen auch nur annähernd constant blieb, noch daſs er sich bei verschiedenen Versuchsreihen von der Concentration der Säure unabhängig erwies. Beide Thatsachen, namentlich aber die letztere, deuten nun aber darauf hin, daſs die studirte Veresterung nicht als monomolekulare Reaction verläuft. Berechnet man nach der van't Hoff'schen Formel[2]):

$$n = \frac{\log \frac{d\,C_1}{dt} : \frac{d\,C_2}{dt}}{\log\,(C_1 : C_2)}$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2208—2216 (1896). — [2]) Siehe z. B. E. Cohen, Studien zur chem. Dynamik, S. 105.

aus den Versuchsergebnissen den Grad der Reaction, so erhält man $n = 2{,}01$, während die A. A. Noyes'sche Formel[1]):

$$n = 1 + \frac{log\ (t_1 : t_2)}{log\ (C_2^1 : C_1^1)}$$

in vorzüglicher Uebereinstimmung $n = 1{,}99$ ergiebt. Die studirte Veresterung ist demnach ohne Zweifel eine bimolekulare Reaction, was durch die Annahme erklärt werden kann, dafs die Reaction durch Autokatalyse verläuft, ähnlich wie die Lactonbildung in wässerigen Lösungen von Oxysäuren; denn macht man die von der Wahrheit sicher nicht allzu sehr abweichende Annahme, dafs der Ionisationsgrad der Säure bei nicht allzu starker Aenderung der Concentration von letzterer unabhängig sei, so mufs die Reaction augenscheinlich bimolekular verlaufen, der Ausdruck

$$\frac{1}{t} \frac{x}{t\,(a - x)\,a}$$

also constant sein. Das ist in der That auch mit grofser Annäherung der Fall.

In theoretischer Hinsicht besteht das Hauptergebnifs der vorstehenden Untersuchung darin, dafs der Unterschied zwischen directer und indirecter Esterbildung verschwindet und alle die Erklärungen, die man für die Wirkung der zugesetzten starken Säure aufzustellen für nöthig fand, wie „wasserentziehende Wirkung“, intermediäre Bildung eines Säurechlorides, Anlagerung und Wiederabspaltung von Salzsäure u. dergl., dadurch hinfällig werden.

In einer Arbeit „Ueber die Autokatalyse“ bestreitet jedoch F. G. Donnan[2]) die Beweiskraft der Goldschmidt'schen Versuche. Unter der Voraussetzung nämlich, dafs Autokatalyse nicht stattfinde, gilt für die Reaction zwischen Säure und Alkohol in verdünnter Lösung

$$\frac{dx}{dt} = c\,(a - x)\,(1 - m),$$

worin m der Dissociationsgrad der Säure ist. Wenn sich weiter das elektrolytische Gleichgewicht sehr schnell verschiebt, so ist

$$k\,(1 - m) = m^2\,(a - x),$$

also auch

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{k}\,m^2\,(a - x)^2 = k\,m^2\,(a - x)^2.$$

---

[1]) Siehe z. B. E. Cohen, Studien zur chem. Dynamik, S. 106. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2422—2423 (1896).

Die Form der Gleichung ändert sich nicht, wenn man annimmt, dafs nicht die Säure selbst, sondern ihre Ionen mit dem Alkohol reagiren. Die Gleichung ist praktisch dieselbe, wie die von Goldschmidt, der m gleich einer Constanten setzt. Wenn nun aber die Wasserstoffionen katalytisch nach einem linearen Gesetze auf den Reactionsverlauf einwirken, so wäre auch k nicht mehr constant, sondern gleich einer linearen Function

$$k = k^1 m\ (a - x)$$

und die Reactionsgleichung wird

$$\frac{dx}{dt} = k^1 m^3\ (a - x)^3.$$

Das Resultat Goldschmidt's, dafs die Reaction bimolekular ist, betrachtet der Verfasser als eine nothwendige Folge der elektrolytischen Dissociation und als einen Beweis gegen die Autokatalyse.

Die Thatsache, dafs die Veresterung schwacher organischer Säuren (z. B. Essigsäure) durch Zusatz kleiner Mengen starker Mineralsäuren (z. B. Salzsäure) sehr beschleunigt wird, ist vielfach dahin „erklärt" worden, dafs sich als Zwischenproduct mit verhältnismäfsig grofser Geschwindigkeit der Ester der Mineralsäure (z. B. Chlormethyl) bilde, auf dessen Kosten dann der Ester der organischen Säure (hier Methylacetat) unter vorübergehender Rückbildung der Fettsäure entstehe. Diese weit verbreitete Auffassung, der allerdings sehr gewichtige Bedenken entgegenstehen, glaubte noch im verflossenen Jahre E. Petersen[1]) durch eine eingehende Experimentaluntersuchung gestützt zu haben. Inzwischen hat nun aber J. Tafel[2]) schlagend nachgewiesen, dafs Petersen das Opfer einer groben Täuschung geworden ist, indem die von ihm benutzte Lösung von „Chlormethyl" wesentlich nur eine Lösung von Salzsäure in Methylalkohol war. Chlormethyl wirkt denn auch nach den Versuchen Tafel's thatsächlich gar nicht beschleunigend, das, was Petersen beobachtete, war weiter nichts als die allbekannte beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen aus dem Chlorwasserstoff. Auch hier zeigt sich also, dafs die „Theorie der indirecten Esterbildung" unhaltbar ist, sie entbehrt jeder thatsächlichen Grundlage.

Heinrich Goldschmidt und R. U. Reinders haben von „Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Ueberganges von Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen" eine sehr interessante 1. Mittheilung erscheinen lassen[3]), in welcher

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 385—410. — [2]) Ibid. 19, 592—598. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1369—1377 (1896).

zunächst nur der Einflufs der Concentration des salzsauren Anilins, des Diazoamidobenzols und der Temperatur bei der Umwandlung von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol durch salzsaures Anilin in Anilinlösung studirt wurde. Zunächst wurde constatirt, dafs die Reaction nach den Gesetzen der monomolekularen verläuft, was im Hinblick darauf zu erwarten war, dafs ja die Concentration des salzsauren Anilins constant bleibt, während sich nur das Diazoamidobenzol in das isomere Amidoazobenzol „umlagert". Die Geschwindigkeitsconstante

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

erwies sich bei 25° proportional der Concentration des salzsauren Anilins. Wie zu erwarten war, wuchs diese Constante mit der Temperatur rasch an. Aus den für 25° und für 45° gefundenen Constanten wurden nach der van't Hoff'schen Beziehung[1]) zwischen der absolut gezählten Reactionstemperatur T und der Constante k

$$\log k = -\frac{A}{T} + B$$

die Werthe für A und B abgeleitet und mit Hülfe deren k für 35° und 55° berechnet. Die experimentell gefundenen und die berechneten Werthe stimmten befriedigend überein. Weiter erwies sich die Concentration des Diazoamidobenzols — wenigstens bei nicht allzu concentrirten Lösungen — ohne nennenswerthen Einflufs auf die Reactionsgeschwindigkeit. Auch dieses Resultat ist in Uebereinstimmung mit der Theorie.

Für die Praxis sind die folgenden Angaben von Werth: arbeitet man mit 5 g salzsaurem Anilin in 20 g Anilin bei 45°, so sind nach 1/2 Stunde 80 Proc., nach 1 Stunde 96,1 Proc. des Diazoamidobenzols umgewandelt; erhöht man die Temperaturen aber auf 50°, also nur um 5°, so sind die resp. Ausbeuten auf 95 Proc. und 99,7 Proc. gestiegen[2]).

Eine zweite Mittheilung derselben Autoren[3]) behandelt den Einflufs verschiedener Anilinsalze auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der Diazoamidoverbindungen, und zwar wurde mit den Anilinsalzen der Salzsäure, der Trichloressigsäure und der Dichloressigsäure experimentirt. Die mit den Salzen dieser Säure erhaltenen Geschwindigkeitsconstanten verhalten sich (nahe) wie die durch Zuckerinversion ermittelten Constanten der freien Säuren:

---

[1]) Siehe E. Cohen, Studien zur chem. Dynamik, S. 127. — [2]) Vgl. hierzu z. B. die rein empirisch gefundene Vorschrift in E. Fischer's „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate". — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1899—1907 (1896).

	HCl	$C_2Cl_3O_2H$	$C_2Cl_2O_2H_2$
Umlagerungsconstante	100	73	34
Inversionsconstante	100	75	27

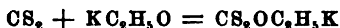
Den Autoren erscheint es hiernach als sehr wahrscheinlich, dafs die Anilinsalze nicht als solche wirken, sondern dafs sie in der Anilinlösung in Anilin und die Säure gespalten sind. Die Umlagerung der Diazoamidokörper würde dann durch den geringen elektrolytisch dissociirten Antheil der Säure resp. durch die in der Lösung enthaltenen Wasserstoffionen bewirkt werden. Die befremdende Anschauung, dafs Anilinsalze in Anilinlösung in die Componenten zerfallen sein sollen, suchen die Autoren durch den Hinweis darauf annehmbar zu machen, dafs auch „Hydrate“ in wässeriger Lösung in Anhydrid und Wasser zerfallen seien. Dieser Vergleich erscheint dem Referenten denn aber doch etwas sehr gewagt, denn die „Hydrate“, d. h. krystallwasserhaltige Substanzen, sind als „Krystallstructurverbindungen“ in ihrer Existenz an den krystallisirten Zustand gebunden, was bei den Anilinsalzen aber nachgewiesenermafsen nicht der Fall ist. Die zur Stütze der von den Autoren vertretenen Auffassung ausgeführten Versuche über „Löslichkeitserhöhung“ scheinen dem Referenten wegen der Art der Berechnung nicht einwandsfrei, ja man kann sie sogar so deuten, dafs sie gegen die Ansicht der Autoren sprechen. Auch die zuletzt angeführten Thatsachen, dafs schwächere Säuren aus Anilin unverbunden auskrystallisiren können, beweist nichts für den weitergehenden Zerfall des chlorwasserstoffsauren Anilins in Anilinlösung.

N. V. Moro[1]) hat die Geschwindigkeit messend verfolgt, mit welcher sich Alkalixanthogenate in alkoholischer Lösung nach der Gleichung



$$CS_2 + KOH + C_2H_5OH = CS_2OC_2H_5K + H_2O$$

bilden. Es zeigt sich, dafs der Vorgang ein solcher zweiter Ordnung ist, was der Verfasser dadurch erklärt, dafs der dritte an der Reaction theilnehmende Körper wegen des grofsen Ueberschusses von constanter Wirksamkeit sei. — Es wäre wohl angebracht, die Gleichung von vornherein



$$CS_2 + KC_2H_5O = CS_2OC_2H_5K$$

zu schreiben; da beim Auflösen von Kaliumhydroxyd in Alkohol doch das Kaliumalkoholat entsteht.

G. Gennari[2]) berichtet in einer Arbeit „Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung in organischen Lösungsmitteln“ über Versuche, Ester mit Natriumhydroxyd und mit Natriumalkoholat in Methyl- und Aethylalkohol zu verseifen, wobei er merkwürdigen Störungen und Unregelmäfsigkeiten begegnete.

---

[1]) Gazz. chim. 26, [1], 494—501. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 436—440.

Sollten dieselben nicht vielleicht zum Theil darauf zurückzuführen sein, dafs sich das Natriumhydroxyd mit dem Alkohol theilweise zu Alkoholat und Wasser umsetzt, während das Alkoholat seinerseits durch das nicht absolut auszuschliefsende Wasser zum Theil zersetzt wird? Auch die auffallende Thatsache, dafs Natriumäthylat und Natriumhydroxyd (in den Tabellen steht dafür irrthümlich Soda) fast innerhalb der Versuchsfehlergrenzen gleich wirken, dürfte durch diese Wechselwirkung ihre Erklärung finden.

Während sonst ganz allgemein die katalytische Beschleunigung von Reactionen durch Säuren der Concentration der vorhandenen Wasserstoffionen proportional ist (oder doch sehr nahe [s. o.]), beobachtete Magnanini[1]) beim Studium der Reaction zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure, dafs hier die Geschwindigkeit viel schneller anwuchs. A. A. Noyes[2]) hat nun ausgerechnet, dafs in diesem Falle die Geschwindigkeit der Reaction dem Quadrat der Concentration der Wasserstoffionen proportional ist. Dieselbe Beziehung ergeben auch die Versuche Kahlenberg's bezüglich der Reaction Zinnchlorür-Eisenchlorid. Bei der Umsetzung zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd ist nicht die Reactionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionenconcentration proportional, sondern die Geschwindigkeitsbeschleunigung. Um die Thatsachen zu deuten, welche bei der Umsetzung $HJ - HBrO_3$ beobachtet worden sind, nimmt der Verfasser an, dafs für die Geschwindigkeit der Reaction lediglich deren erste Stufe



$$J' + BrO_3' = JO' + BrO_2'$$

ausschlaggebend sei, indem die weiteren Stufen unmefsbar rasch durchlaufen werden; denn wäre dies nicht der Fall, so müfsten auch Zwischenproducte zur Beobachtung gelangen, was aber thatsächlich nicht der Fall ist. Der Autor nimmt nun weiter an, dafs die Reactionsfähigkeit der beiden Ionen J' und BrO_3' für sich allein praktisch gleich Null ist, dafs aber jedes dieser Ionen für sich allein durch die Gegenwart von Wasserstoffionen eine gewisse Reactionsfähigkeit erhalte; die Reaction als solche wird also nicht unmittelbar beeinflufst. Im Gegensatz hierzu ist die Reaction $HJ - H_2O_2$ für sich allein nicht gleich Null, durch Wasserstoffionen soll aber nur einer der reagirenden Stoffe in seiner Reactionsfähigkeit gesteigert werden.

M. Wagner[3]) hat die „Zersetzungsgeschwindigkeit von Schwefelstickstoffsäuren“ gemessen. Die Salze dieser Säuren zersetzen sich zum Theil in wässeriger Lösung ohne Weiteres, zum Theil erst nach dem Ansäuern. Nur bei einem Theil derselben konnten aus den Messungsresultaten Constanten berechnet werden,

---

[1]) Gazz. chim. 20, 390. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 599—606. — [3]) Ibid. 19, 668—688. Siehe auch daselbst 20, 333.

aus deren Form hervorgeht, dafs diese Zersetzungen Reactionen erster Ordnung sind. Der Verfasser studirte schliefslich auch den Einflufs, welchen die Einführung aromatischer Radicale in die Amidosulfosäure und Substitution in diesen Radicalen ausübt, jedoch sind Ergebnisse von Bedeutung hierbei nicht zu Tage getreten.

H. M. Goodwin[1]) hat die Hydrolyse des Eisenchlorides studirt. Er schliefst aus Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen, dafs sich das Eisenchlorid mit fortschreitender Verdünnung weiter und weiter hydrolytisch spaltet. In soeben verdünnten Lösungen beginnt die Hydrolyse erst nach einiger Zeit merklich zu werden, die Geschwindigkeit wächst aber dann rasch, um sich bei der Annäherung an den Endzustand wieder zu verlangsamen. Die Resultate lassen sich am besten so deuten, dafs die Hydrolyse zuerst nach dem Schema $Fe^{\cdots} + OH' \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot\cdot}$ verläuft, so dafs das colloidal gelöst bleibende $Fe(OH)_3$ erst weiterhin auftritt. Diese Annahme erscheint eigentlich von vornherein als die einzig zulässige und sie ist auch schon früher von F. W. Küster gemacht worden[2]). Unter der Voraussetzung, dafs die Hydroxylionen der Lösung in der angedeuteten Richtung auf die Ferriionen einwirken, berechnet der Autor die Hydrolyse in Ferrichloridlösungen wie folgt:

$FeCl_3$ Aequivalent-Concentration	Hydrolyse in Procenten	$FeCl_3$ Aequivalent-Concentration	Hydrolyse in Procenten
0,30	— 3	0,015	53
0,15	2	0,0075	67
0,075	11	0,0030	84
0,030	37	0,0015	91

Die Hydrolyse ist also eine aufserordentlich weitgehende. Die für die concentrirteren Lösungen gegebenen Zahlen sind insofern fehlerhaft, als bei diesen Lösungen die benutzten Gesetze nur noch annähernde Gültigkeit haben.

Die Resultate des Autors bestätigen nun in jeder Hinsicht die Annahmen, die F. W. Küster schon vor einem Jahre bei der Besprechung der Arbeiten Seubert's und seiner Schüler über die Reaction zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässeriger Lösung gemacht hat[3]). In dieser Besprechung wird der Nachweis geliefert, dafs die von Seubert zur Erklärung der erhaltenen

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 1—15. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 167. — [3]) Ibid. 11, 165—174; vergl. auch dieses Jahrb. 1895, S. 113.

Resultate gemachten Annahmen — die übrigens mit Allem, was die moderne Chemie über die Constitution und die Gleichgewichtsverhältnisse wässeriger Salzlösungen und über die Reactionen in solchen lehrt, in Widerspruch gerathen — unmöglich die richtigen sein können. Die ausschlaggebende Reaction erweist sich vielmehr als eine reine Ionenreaction, die, nach dem Schema



verlaufend, zu einem gewissen Gleichgewicht führt. Die mit dem Ferrisalz eingeführten Anionen und die ursprünglich an das Jod gebundenen Kationen üben also direct gar keinen Einfluſs auf den Reactionsverlauf aus, wohl aber indirect, indem sie auf andere Vorgänge einwirken, von welchen die Mengenverhältnisse der Ionen Fe··· und J′ abhängig sind. Der wichtigste dieser Vorgänge ist die nach dem Schema



verlaufende Hydrolyse des Ferriions, die eine praktisch zu Ende verlaufende sein kann, wie die oben angegebenen Resultate Goodwin's zeigen. Der Verfasser hat in der angedeuteten Richtung alle wesentlichen, von Seubert und seinen Mitarbeitern durchgearbeiteten Versuchsreihen vom Standpunkte zeitgemäſser Auffassung aus beleuchtet, und es hat sich gezeigt, daſs alle die zahlreichen Beobachtungen mit der Arrhenius'schen Theorie und ihren Consequenzen nicht nur im Einklange stehen, sondern im Lichte dieser Theorie überhaupt erst Zusammenhang gewinnen, verständlich und deshalb interessant werden. Im Gegensatze hierzu steht die ältere Auffassung der Umsetzungen der groſsen Mehrzahl der gemachten Beobachtungen rathlos gegenüber und geht gerade an den interessantesten achtlos vorbei.

Es ist schon mehrfach die Frage aufgeworfen worden, ob es wohl möglich sei, die kryoskopische Methode zum Nachweise hydrolytischer Spaltungen zu verwerthen, oder nicht. In einer Arbeit „Kryoskopische Versuche mit Phenolsalzen“ theilen nun H. Goldschmidt und O. Girard [1]) eine ganze Reihe experimenteller Daten mit, an deren Hand die Frage von Neuem discutirt wird. Es zeigt sich hierbei, daſs kryoskopische Versuche einstweilen noch nicht gestatten, mit einiger Sicherheit auf den Grad der Hydrolyse zu schliefsen, jedoch läſst sich aus den bis jetzt mitgetheilten Versuchen deutlich sehen, daſs die kryoskopische Methode ganz vortrefflich geeignet ist, um die Hydrolyse der Salze von Phenolen nachzuweisen. Die Voraussetzung, daſs der Ionisationsgrad von Natriumhydroxyd und Natriumphenolat in äquivalenten Lösungen nahe der nämliche sei, trifft wohl kaum

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1224—1242.

zu, da die Ionisationstension der Gruppe C_6H_5O bedeutend gröfser ist, als die des Hydroxyls OH; Phenol ist eine stärkere Säure als Wasser. Das Molekulargewicht spielt hier wohl keine Rolle.

A. A. Jakowkin[1]) hat im Anschlufs an frühere Untersuchungen[2]) „Ueber die Dissociation polyhalogener Metallverbindungen in wässeriger Lösung" gearbeitet. Die Dissociationsconstante des Jodjodkaliums in wässeriger Lösung erwies sich als ganz unabhängig von der Concentration des Jodkaliums. Auch wurden für alle untersuchten Trijodmetalle (HJ_3, KJ_3, NaJ_3, LiJ_3, $\frac{Ba}{2}J_3$) dieselben Constanten gefunden: eine weitere, treffliche Bestätigung für die Richtigkeit der Ionisationshypothese; denn da nur mit stark verdünnten Lösungen gearbeitet wurde, welche sehr weitgehend ionisirt sind, mufs es für die Gleichgewichtsverhältnisse des Ions J'_3 [$J'_3 \rightleftarrows J' + J_2$] natürlich gleichgültig sein, aus welcher Verbindung dieses Ion ursprünglich stammt. Für die entsprechenden Tribromide werden die analogen Beziehungen gefunden. Es wurde weiterhin auch noch der Einflufs verschiedener Sulfate, Nitrate etc. auf die Vertheilung von Jod und Brom zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff resp. Kohlenstofftetrachlorid untersucht, jedoch mufs bezüglich der Einzelheiten und anderer Resultate der Arbeit auf diese selbst verwiesen werden.

Chemische Verwandtschaft.

L. Storch[3]) hat sich bemüht, das Verdünnungsgesetz anorganischer Elektrolyte aufzufinden. Der Verfasser geht von der Voraussetzung aus, dafs irgend eine Potenz des unzersetzten Antheiles des Elektrolyten zu irgend einer Potenz des ionisirten Antheiles in einem constanten Verhältnifs steht:

$$\left(\frac{\mu_\infty - \mu}{v\mu_\infty}\right)^m = K' \left(\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)^n \quad \text{oder} \quad \frac{\mu_\infty - \mu}{v\mu_\infty} = K \left(\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)^x.$$

Die Verrechnung des von Kohlrausch veröffentlichten Versuchsmaterials ergab nun, dafs x immer ziemlich nahe bei 1,5 liegt. Von der Wiedergabe von Einzelheiten soll hier noch abgesehen werden, da die vorliegende Veröffentlichung nur eine vorläufige, durch die Veröffentlichungen Anderer[4]) veranlafste ist.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 19—39. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 1895, S. 26. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 13—19. — [4]) Vergl. dieses Jahrb. 1895, S. 62 u. 63.

Aus Versuchen von Th. Ewan [1]) über die elektrische Leitfähigkeit des Formanilids geht hervor, dafs die Substanz, die sich übrigens in wässeriger Lösung ziemlich rasch zersetzt, eine recht schwache Säure ist. Dem entsprechend wird ihr Natriumsalz in Wasser praktisch vollständig hydrolytisch zerlegt. Das in Wasser noch zersetzlichere Thioformanilid ist der acidificirenden Wirkung des Schwefels entsprechend eine stärkere Säure, deren Natriumsalz nicht so weitgehend hydrolysirt wird.

Von I. M. Lovén [2]) sind die „Affinitätsgröfsen einiger organischer Säuren" bestimmt worden. Es wurden vorwiegend Schwefel und Selen enthaltende Säuren untersucht. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden.

---

[1]) Chem. Society 1896, p. 96—97. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 456—464.

Anorganische Chemie.

Von

Karl Seubert.

Ist das abgelaufene Jahr auch nicht ohne schmerzliche Verluste aus den Reihen der Fachgenossen geblieben, es sei hier nur der Name Kekulé genannt, so betrafen dieselben doch ihrer Mehrzahl nach nicht Forscher auf dem Gebiete speciell anorganischer Chemie. Zu letzteren gehörte der am 18. Mai zu Moskau verstorbene Professor Emil Schoene, bekannt durch eine Reihe werthvoller Untersuchungen über den Gehalt der Luft an Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Auch Rudolf Benedikt, gestorben am 6. Februar zu Wien, verdient hier genannt zu werden; er hat sich um die analytische Chemie Verdienste erworben, wenn seine Hauptthätigkeit auch auf dem Gebiete der Chemie der Fette liegt. Auch dem im August im Haag verstorbenen J. W. Retgers verdankt neben der physikalischen auch die anorganische Chemie so manchen Beitrag.

Von neuen literarischen Erscheinungen sind namentlich Eilhard Mitscherlich's gesammelte Schriften [1]) zu nennen, herausgegeben von seinem Sohne und durch ein Lebensbild und den Briefwechsel bereichert.

Von Werken analytischen Inhalts seien Bernh. Neumann's Elektrolyse als Hülfsmittel in der analytischen Chemie [2]) und P. Jannasch's Gewichtsanalyse [3]) genannt. In französischer Sprache erschien ein Leitfaden der qualitativen und quantitativen Analyse von E. Fink [4]).

Von allgemein gehaltenen Werken sind zu erwähnen die Vorträge von Lassar-Cohn über die Chemie im täglichen Leben [5]), sowie ein „Traité élémentaire de Chimie“ von A. Haller und P. Th. Muller [6]).

---

[1]) Mittler u. Sohn, Berlin. — [2]) Veit u. Co., Leipzig. — [3]) W. Knapp, Halle a. S. — [4]) G. Carré, Paris. — [5]) Leop. Voss, Hamburg. — [6]) G. Carré et Naud, Paris.

Neu sind auch die von Friedel herausgegebenen „Actualités chimiques“, sowie eine amerikanische Zeitschrift „American Revue of Chemical Researches“.

Von grofsem Interesse sind zwei vor der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin gehaltene Vorträge; der eine von Th. Curtius[1]) giebt dessen Untersuchungen, denen wir die Entdeckung des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure verdanken, im Zusammenhange wieder; in dem zweiten[2]) behandelt der Entdecker des Germaniums, Clemens Winkler, die Entdeckungsgeschichte neuer Elemente in den letzten 25 Jahren und erörtert in fesselnder Sprache eine Reihe von daran anschliefsenden Fragen. Die „Lothar Meyer Memorial Lecture“ von P. Ph. Bedson[3]) giebt ein Bild vom Leben und Schaffen des dahingeschiedenen Forschers.

Sehr zahlreich ist die Reihe von Werken, die, schon aus früherer Zeit wohl bekannt, wieder in neuer Auflage vorliegen. Von Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch hat Classen nun die I. Abtheilung des 2. Bandes der anorganischen Chemie vollendet[4]), auch Mohr's Titrirmethoden in neuer Auflage herausgegeben[5]). Auch von Classen's Handbuch der analytischen Chemie ist Band I, die qualitative Analyse, neu erschienen[6]). Von Fresenius' quantitativer Analyse hat Band II einen neuen Abdruck erfahren[7]); Ernst Schmidt's Anleitung zur quantitativen Analyse[8]), Medicus' Mafsanalyse[9]) und Krauch's Prüfung der Reagentien[10]) sind neu aufgelegt worden.

Von den „Modernen Theorien“ Lothar Meyer's ist das noch von ihm selbst fertiggestellte erste Buch als selbständiges Werk erschienen[11]).

Allgemeines.

Ueber die Molekulargröfse anorganischer Substanzen liegt eine Arbeit von H. Biltz[12]) vor, aus der hier hervorgehoben sei, dafs das Arsentrioxyd, das wenig über seiner Verdampfungstemperatur aus Molekeln As_4O_6 besteht, bei den höchsten Temperaturen in die normalen Molekeln As_2O_3 zerfällt. Die Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung spricht für die Existenz der arsenigen Säure, H_3AsO_3, in derselben. Bei 1740° ist die Molekel des Arsens und des Thalliums annähernd zweiatomig.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 759. — [2]) Ibid. 30, 1. — [3]) Journ. Chem. Soc. 69, 1403. — [4]) Vieweg u. Sohn, Braunschweig. — [5]) 7. Aufl., Vieweg u. Sohn, Braunschweig. — [6]) 5. Aufl., I. Thl., Ferd. Enke, Stuttgart. — [7]) 6. Aufl., 2. Abdr., II. Bd., Vieweg u. Sohn, Braunschweig. — [8]) 4. Aufl., Tausch u. Grosse, Halle a. S. — [9]) 5. u. 6. Aufl., Laupp, Tübingen. — [10]) 3. Aufl., Jul. Springer, Berlin. — [11]) 6. Aufl., Buch I., Maruschke u. Berendt, Breslau. — [12]) Sitzungsber. d. Preufs. Akad. d. Wissensch. 1895, 67.

Als allgemeineres Verfahren der Darstellung von Legirungen empfiehlt H. Moissan[1]) das Zusammenschmelzen schwer zu reducirender Metalloxyde mit Aluminium im elektrischen Ofen. Die erhaltene Aluminiumlegirung kann dann weiter mit Metallen legirt werden. Das Aluminium beseitigt man, wenn dies erwünscht, durch Zufügen von Metalloxyden, die es in Thonerde verwandeln.

Eine sehr hübsche allgemeine Methode zur Darstellung von Metallhydroxyden auf elektrochemischem Wege hat Rich. Lorenz[2]) angegeben. In ein Bad aus einer wässerigen Lösung von Alkalichlorid oder auch Nitrat oder Sulfat taucht eine Kathode aus Platin und eine Anode aus demjenigen Metall, dessen Hydroxyd dargestellt werden soll. An der Anode löst sich Metall auf, an der Kathode entsteht secundär Alkalihydroxyd (Hydroxylionen) und beim Umrühren der Flüssigkeit fällt das unlösliche Metallhydroxyd aus. Das Verfahren hat den Vortheil, dafs das Hydroxyd aus neutraler Lösung gefällt und hierdurch ein Rückhalt desselben an Alkalihydroxyd vermieden wird. Wählt man als Anode ein Metall, als Kathode stangenförmiges Schwefelkupfer, so lassen sich in dem gleichen Bade Metallsulfide erhalten[3]), indem an der Kathode secundär Alkalisulfid gebildet wird.

Von analytischem Interesse ist ein Vorschlag von N. Tarugi[4]), das übelriechende Ammoniumsulfid in der Analyse durch Ammoniumferricyanid zu ersetzen, speciell zur Trennung der Gruppe Co, Ni, Mn, Zn. Aus schwach salzsaurer Lösung fallen durch das Reagens nur die Ferricyanide der Metalle Ni, Co und Mn, während Zink in Lösung bleibt und, nach der Entfernung der Erdalkalien, durch Essigsäure als Zinkferricyanid ausgefällt wird. Ob das Verfahren bequemer ist als das alte, mufs die praktische Erprobung zeigen.

P. Jannasch berichtet in mehreren Abhandlungen über die Anwendung seiner analytischen Methoden auf specielle Fälle; so über die Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen durch Erhitzen im Sauerstoffstrome [mit O. Heidenreich[5]) und H. Lehnert[6])], die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden auf gleichem Wege (mit Heidenreich[7]) und (zum Theil mit Lehnert[8]) über die Vortheile der Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung.

Zum Aufschliefsen der Silicate verwenden Jannasch und O. Heidenreich[9]) Borsäure, welche dann durch Abdampfen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol leicht als Bormethyl entfernt werden kann. Auch zur Ueberführung von Sulfaten

[1]) Compt. rend. 122, 1302. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 436. — [3]) Ibid. 12, 442. — [4]) Gazz. chim. ital. 25 [2], 478. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 359. — [6]) Ibid. 12, 129 u. 132. — [7]) Ibid. 12, 358. — [8]) Ibid. 12, 124 u 134. — [9]) Ibid. 12, 208.

in Chloride wird das Verfahren empfohlen [1]), indem zunächst die Schwefelsäure durch Borsäure ausgetrieben und sodann letztere in der angegebenen Weise entfernt wird.

Die Anwendung des Nitroso-β-naphtols, $C_{10}H_6(OH)(NO)$, in der anorganischen Analyse ist nach Rob. Burgafs [2]) gegenüber der 1893 durch v. Knorre [3]) angegebenen Fällung und Trennung des Co und Fe von Ni noch einer wesentlichen Erweiterung fähig, insofern hierdurch Co, Fe und Cu quantitativ gefällt und so von Hg, Ni, Cr, Mn, Pb, Zn, Al, Cd, Mg, Ca, Be, Sb und As getrennt werden können.

Auf eine gröfsere Abhandlung von F. W. Küster [4]) über die Titrirung von carbonathaltigen Laugen und von Alkalicarbonaten sei hier hingewiesen. Als einzig brauchbare Methode für ersteren Zweck wurde das Winkler'sche Baryumchloridverfahren erprobt, unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator für ätzendes und Helianthin für das Gesammtalkali. Das Verhalten dieser Indicatoren wurde genauer studirt und wird an der Hand der neueren Theorien erläutert.

Die Metalltrennungen durch Salzsäuregas in der quantitativen Analyse hat J. Bird Moyer [5]) an einer Anzahl von Beispielen studirt, Ruoss [6]) die alkalimetrische Bestimmung der durch Alkalien oder Alkalicarbonate fällbaren Metalle.

Eine Bildung von Metalllegirungen auf nassem Wege beobachtete J. B. Senderens [7]) bei der Einwirkung von Cadmiummetall auf Silbersulfat oder Cuprisalzlösungen.

Die Schmelzpunkte einiger Metalle haben S. W. Holman, R. R. Lawrence und L. Barr [8]) mittelst eines Thermoelementes von Le Chatelier neu bestimmt und gefunden: Aluminium = 660°; Kupfer = 1095°; Silber = 970°; Platin = 1760°. Gold ist hierbei zu 1072° angenommen.

Die Untersuchung der Erstarrungspunktscurven binärer Legirungen führte H. Gautier [9]) zur Annahme bestimmter chemischer Verbindungen in einigen derselben.

Die schon 1814 von Higgins behauptete gegenseitige Indifferenz zwischen Kalk und Chlorwasserstoff, wenn beide Stoffe vollkommen trocken sind, fand V. H. Veley [10]) für gewöhnliche Temperatur bestätigt; das Gleiche gilt für das Oxyd des Strontiums und wohl auch das des Baryums.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 223. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 596. — [3]) Jahrb. d. Chem. 3, 104. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 127. — [5]) Amer. Chem. Journ. 18, 1029. — [6]) Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 143. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1241. — [8]) Philos. Mag. 42, 37. — [9]) Compt. rend. 123, 109 u. 172. — [10]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 577.

Elemente. — Atomgewichte.

Zwei neue Elemente, deren Existenz freilich vorläufig noch auf schwachen Füfsen steht, hat uns das abgelaufene Jahr wieder gebracht, und zwar beide aus der Gruppe der seltenen Erden.

Das eine[1]), von seinem Entdecker P. Barrière „Lucium" genannt, soll im Monazitsande vorkommen. Sein Oxyd soll gleich dem des Thoriums zur Anfertigung von Strümpfen für Glühlicht Verwendung finden und ist deshalb seine Darstellung auch patentirt worden. Das Atomgewicht soll etwa 104 betragen und das Spectrum charakteristisch sein und nur wenig an das des Erbiums erinnern. Trotzdem der Entdecker sich auf Schützenberger, Cleve, Fresenius und Lecoq de Boisbaudran zu seinen Gunsten beruft, hält Crookes[2]) auf Grund eigener Prüfung das Lucium nur für ein unreines Yttrium.

Das zweite erhielt Eug. Demarçay[3]) durch fractionirte Krystallisation der Nitrate von Gadolinium und Samarium aus rauchender Salpetersäure. Die mittleren Fractionen enthielten die neue, vorläufig als Σ_2O_3 bezeichnete Erde, die ungefärbte, kein Absorptionsspectrum zeigende Salze liefert und sich durch ihr Funkenspectrum von den übrigen seltenen Erden mit ungefärbten Salzen, den Oxyden des La, Ce, Gd, Yb und Tb, unterscheidet.

Auch P. Schützenberger und O. Boudouard[4]) erhielten bei Untersuchung derjenigen Erden des Monazitsandes, deren Sulfate durch Kaliumsulfat nicht gefällt werden, durch häufig wiederholte Fractionirungen mit verschiedenen Mitteln schliefslich eine Erde, für deren Metall sich das Atomgewicht 102 berechnet, also annähernd die gleiche Zahl wie für das Lucium.

Jedenfalls kann die Frage der Zahl und Natur der seltenen Erden noch nicht als gelöst betrachtet werden.

Bis zu einem gewissen Grade gilt dies auch von

Argon und Helium,

insofern auch die zahlreichen neuen Beiträge zur Kenntnifs dieser Stoffe über die eigentliche Natur und die Stellung dieser muthmafslichen Elemente im periodischen System einen sicheren Aufschlufs nicht gebracht haben.

Zunächst ist die Anwesenheit von Argon in stickstoffhaltigen Quellengasen wieder für eine Anzahl von Vorkommen festgestellt worden; so von A. Kellas und W. Ramsay[5]) für die Gase der Geisirquellen von Reykjavic in Island, die etwas über 1 Proc., und von Allhusen's Well, die 1 Proc. Argon enthalten. Helium war

[1]) Chem. News 74, 159. — [2]) Ibid. 74, 259. — [3]) Compt. rend. 122, 728. — [4]) Ibid. 122, 697. — [5]) Chem. News 72, 295.

dagegen in beiden Gasen nicht nachzuweisen. Auch in dem „Stickstoff“ der Quelle von Perchtoldsdorf bei Wien [1]) und dem Gase einer Salzsoole von Middlesborough [2]) wurde Argon gefunden, und zwar stets etwa in dem gleichen Verhältnifs wie in dem atmosphärischen Stickstoff, also etwa 1 Proc. Dagegen ist nach Angabe von R. Nasini und F. Anderlini [3]) das Gas der Thermen von Abano, das zu 75 Proc. aus Stickstoff besteht, frei von Argon.

Bezüglich der Darstellung von Argon und Helium sind wesentliche Neuerungen nicht zu verzeichnen. Als Absorptionsmittel für den Stickstoff empfiehlt Claudius Limb [4]) Baryum. Th. Schloesing [5]) ermittelte den Argongehalt der Luft nach bekannten Methoden zu 0,935 Vol.-Proc., was 1,183 Vol.-Proc. des atmosphärischen Stickstoffs entspricht.

Dagegen fanden R. Nasini und F. Anderlini [6]) den Argongehalt der Luft erheblich geringer als Rayleigh und Ramsay, indem bei wiederholtem Ueberleiten über erhitztes Magnesium stets noch Absorption stattfand. Die erhaltenen Gasreste gaben ihnen im Geifsler'schen Rohre zunächst das Stickstoffspectrum, das dann in das Argonspectrum und schliefslich wieder in das Stickstoffspectrum überging.

Helium konnten W. Ramsay, N. Collie und M. Travers [7]) noch aus einer Anzahl anderer seltener Mineralien darstellen, doch erwiesen sich Cleveït und Bröggerit als bei Weitem am reichsten an Helium; auch aus Monazit liefsen sich erhebliche Quantitäten des Gases gewinnen. Cleveït, der seines Heliumgehaltes beraubt ist, vermag, wie W. A. Tilden [8]) angiebt, die Heliumgase namentlich unter erhöhtem Drucke wieder aufzunehmen. Er schätzt den Druck, unter dem sich das Mineral ursprünglich mit Helium sättigte, auf einige hundert Atmosphären. Metalle, wie Eisen oder Palladium, können nur sehr wenig Helium aufnehmen. Ein Granit, der durch sehr starkes Erhitzen seines Gehaltes an einem Gase, das zu etwa $^{3}/_{4}$ aus Wasserstoff und zu $^{1}/_{4}$ aus Kohlensäure bestand, beraubt war, nahm auch bei 7 Atm. Druck kein Helium auf.

An dieser Stelle mag eine Beobachtung von Hugo Erdmann [9]) Erwähnung finden, wonach eine Anzahl von Urgesteinen einen gut nachweisbaren Gehalt an Ammoniakstickstoff zeigte. Am reichsten zeigte sich ein finnischer Polykras, der beim Kochen mit Natronlauge 0,028 Proc. Stickstoff als Ammoniak abgab. Beim

---

[1]) M. Bamberger, Wien. Monatsh. 17, 604. — [2]) P. Bedson und S. Shaw, Proc. Chem. Soc. 1895, p. 143. — [3]) Gazz. chim. ital. 25 [2], 508. — [4]) Compt. rend. 121, 887. — [5]) Ibid. 121, 525. — [6]) Atti Accad. Lincei, Rendic. 1895, II, 269. — [7]) Journ. Chem. Soc. 67, 684. — [8]) Proc. Roy. Soc. 59, 218. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1710.

längeren Liegen des Minerals sank der Stickstoffgehalt auf 0,004 bis 0,003 Proc. herab. Das Vorkommen von Stickstoff in nordischem Urgestein ist eine ganz verbreitete Erscheinung; es hat den Anschein, als ob derselbe darin chemisch gebunden, d. h. als Nitrid vorhanden ist. Vielleicht findet sich auch das Helium in ähnlicher Form darin gebunden. Die Eigenschaft dieser Mineralien, an feuchter Luft Ammoniak auszugeben, ist nach Ansicht des Verfassers möglicherweise von Bedeutung für das Pflanzenleben in seinen ersten Anfängen gewesen.

Die physikalischen Eigenschaften von Argon und Helium sind wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen, wobei die früheren Beobachtungen im Wesentlichen bestätigt werden konnten. So fand Lord Rayleigh[1]) die Dichte des Argons neuerdings zu 19,94 statt des früheren Werthes 19,90[2]); er bestimmte auch Brechungsvermögen und Viscosität der beiden Gase. Setzt man für beide Beziehungen Luft = 1, so ist das Brechungsvermögen für Argon 0,961; für Helium = 0,146; die Viscosität für Argon = 1,21; für Helium = 0,96.

Die Dichte des Heliums[3]) fanden W. Ramsay, N. Collie und M. Travers[4]) neuerdings zwischen 2,152 und 2,205, wenn H = 1, also etwas höher als den seitherigen Werth 2,0; das Atomgewicht wird hiernach, da das Verhältnifs der specifischen Wärmen für die Einatomigkeit spricht, 4,3 bis 4,4.

Versuche von K. Olszewski[5]), das Helium zu verflüssigen, waren ohne Erfolg; selbst bei einem Druck von 125 bis 140 Atm. und einer durch Kühlung in flüssigem Sauerstoff und rasche Aufhebung des Drucks erzielten Abkühlung auf etwa —264° zeigte sich kein Anzeichen von Verflüssigung. Das Helium ist daher sehr geeignet zur Füllung von Gasthermometern für niedrigste Temperaturen und Olszewski stellte vermittelst eines solchen fest, dafs auch der Wasserstoff bei —210° seinen Ausdehnungscoëfficienten noch nicht geändert hatte. Andererseits zeigten P. Kuenen und W. Randal[6]), dafs Argon und Helium sich bei Temperaturen bis zu + 300° wie vollkommene, elementare Gase verhalten.

W. Ramsay und J. N. Collie[7]) liessen Argon und Helium zur Prüfung ihrer Einheitlichkeit durch Thonpfeifenrohre diffundiren; sie halten dieselbe für erwiesen, obgleich das Helium hierbei in zwei Fractionen vom spec. Gew. 1,874 bezw. 2,133 und dem Brechungsvermögnn 0,1350 bezw. 0,1524 zerlegt wurde, die aber völlig identische Spectren lieferten, so dafs die Verfasser die Mög-

---

[1]) Chem. News 73, 75. — [2]) Jahrb. d. Chem. 5, 73. — [3]) Jahrb. d. Chem. 5, Seite 75, Zeile 12 v. u. ist statt „Cleve" zu lesen „Ramsay". K. S. — [4]) Journ. Chem. Soc. 67, 684. — [5]) Wiedem. Annal. 59, 184. — [6]) Chem. News 72, 295. — [7]) Compt rend. 123, 214 u. 542.

lichkeit zulassen, dafs die leichteren Molekeln des Gases sich von den gewichtigeren getrennt hätten, eine in Bezug auf ein einatomiges Gas etwas kühne Annahme. Aus der ungemein grofsen Leichtigkeit, mit welcher die Funkenentladung im Helium erfolgt, schliefsen Collie und Ramsay[1]) ebenfalls auf eine grofse Einfachheit seiner Molekel. Nach N. Lockyer[2]) ist die von Runge und Paschen als doppelt erkannte Heliumlinie D_3 identisch mit der Linie D_3 der Sonnenchromosphäre, die eine ähnliche Doppellinie darstellt. Auch zeigen das Sonnenspectrum und die Sternspectren stets die blaue Linie λ 4471,8 und die ultrarothe λ 7065,5, die mit Cleveïtgaslinien zusammenfallen.

Die Bemühungen, Argon und Helium mit anderen Stoffen chemisch zu verbinden, sind wiederum ergebnifslos geblieben. W. Ramsay und J. N. Collie[3]) haben eine grofse Anzahl von Elementen sowohl in der Argon- wie in der Heliumatmosphäre dem Einflufs der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt, doch ohne jeden Erfolg, und sind zu der Ansicht gelangt, dafs dieselben sich überhaupt nicht chemisch zu verbinden vermögen. Bei 0° und einem Druck von 150 Atm. bildet Argon nach P. Villard[4]) ein krystallisirtes, unbeständiges Hydrat, ähnlich wie der Sauerstoff und Stickstoff.

Ueber die Stellung der beiden Elemente (denn als solche dürfen sie einstweilen wohl betrachtet werden) Argon und Helium im periodischen Systeme läfst sich, so lange wir die Gröfse des Atomgewichts als Eintheilungsprincip beibehalten, nur sagen, dafs Helium mit 4,35 zwischen H = 1 und Li = 7, Argon aber entweder mit 19,9 zwischen F = 19 und Na = 23 in die achte Familie, oder, was nach den vorliegenden Daten das Wahrscheinlichere ist, mit 39,8 zwischen K = 39 und Ca = 40 zu stellen ist. Die Schaffung neuer Gruppen an den betreffenden Stellen, wie W. Preyer[5]) und Andere vorschlagen, ist ein naheliegendes, aber etwas willkürliches Mittel. Die von Brauner[6]) vertretene Annahme, dafs Helium polymerisirter Wasserstoff H_4, Argon polymerisirter Stickstoff N_3 sei, läfst sich, wie Lord Rayleigh[7]) mit Recht bemerkt, nicht mehr festhalten, ohne mit den experimentellen Erfahrungen in Widerspruch zu gerathen.

Atomgewichte.

Neue Atomgewichtsbestimmungen sind namentlich von amerikanischen Forschern ausgeführt worden. So hat W. Lepley Hardin[8]) die Atomgewichte des Silbers, Quecksilbers und

[1]) Proc. Roy. Soc. 59, 257. — [2]) Ibid. 59, 1 u. 342. — [3]) Chem. News 73, 259. — [4]) Compt. rend. 123, 377. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1040. [6]) Chem. News 74, 223. — [7]) Ibid. 74, 260. — [8]) Amer. Chem. Journ. 18, 990.

Cadmiums auf elektrolytischem Wege bestimmt. Wenn auch die erhaltenen Mittelwerthe Ag = 107,9275, Hg = 199,985 und Cd = 112,046 sich den bisher angenommenen sehr nähern, so dürfte die angewendete Methode doch in Bezug auf Zuverläfsigkeit den früheren gegenüber einen Vorzug kaum verdienen. Das Gleiche gilt von den Bestimmungen von J. Gillingham Hibbs[1]), der das Atomgewicht des Stickstoffs durch Erhitzen von Alkalinitraten im Salzsäurestrome und Wägung des Chlorides ermittelte:

$$KNO_3 + HCl = KCl + HNO_3.$$

Analog wurde aus Natriumpyroarseniat und Salzsäure das Atomgewicht des Arsens bestimmt. Die gefundenen Werthe sind N = 14,012 und As = 74,916. Ueber Neubestimmung der Atomgewichte des Magnesiums und Wolframs s. die betr. Elemente.

A. Leduc[2]), sowie Jul. Thomsen haben wieder die physikalischen Constanten einiger elementarer Gase sorgfältig bestimmt. Leduc fand:

	Dichte	Gewicht von 1 Liter bei 1 Atm.
Sauerstoff	1,10523	1,4293 g
Stickstoff	0,9671	1,2507 g
Argon	1,376	1,780 g

Er ermittelte ferner die Zusammensetzung der Luft aufs Neue und fand:

	Gewichtsprocente	Volumprocente
Stickstoff	75,5	78,06
Sauerstoff	23,2	21,0
Argon	1,3	0,94

Nach den neuen Bestimmungen von Thomsen[3]) ist für den 45. Breitegrad, Meereshöhe, 0° und 760 mm Druck:

Gewicht eines Liters Wasserstoff	0,089947 g
" " " Sauerstoff	1,42906 g
Dichteverhältnifs	1 : 15,8878
Atomgewichtsverhältnifs	1 : 15,8690
Volumenverhältnifs bei der Wasserbildung	1 : 2,00237
Volumen eines Gramms Wasserstoff	11,1176 Liter
" " " Sauerstoff	0,69976 Liter

Die Annahme einer einheitlichen Norm für die Atomgewichte hat Karl Seubert[4]) neuerdings in Anregung gebracht und glaubt, dafs bei der unzweifelhaft grofsen Annäherung, mit der uns jetzt das Verhältnifs O : H bekannt ist, unbedenklich auf die einzig rationelle Einheit, das Atomgewicht des Wasserstoffs, zurückgegangen werden darf, wodurch O = 15,88 wird; die Annahme O = 16 kann, trotz mancher unleugbaren Bequemlichkeit in der Anwendung, doch nur als Nothbehelf gelten, der jetzt kaum mehr nöthig erscheint.

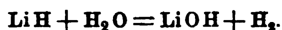
[1]) Amer. Chem. Journ. 18, 1044. — [2]) Compt. rend. 123, 805. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 1. — [4]) Ibid. 13, 229.

Speculationen über die Elemente und das periodische System liegen mehrfach vor; so versuchen D. A. Goldhammer[1]) und Fl. Flawitzky[2]) einen mathematischen Ausdruck dafür zu finden. M. Carey Lea[3]) weist namentlich auf die häufige Wiederkehr der Atomgewichtsdifferenzen 16 und 45 und 88 in den einzelnen Familien hin, was übrigens Lothar Meyer schon 1864 ausdrücklich hervorhob.

Rich. Lorenz[4]) macht auf eine Gesetzmäfsigkeit in den Atomgewichten aufmerksam, die er als „Zwillingsregel" dahin formulirt: Eine grofse Anzahl von Elementen besitzt Atomgewichte, die zu je zwei und zwei sehr nahe an einander liegen und sich höchstens um 1,4 Einheiten unterscheiden; die Eigenschaften dieser Elemente zeigen vielfache Beziehungen. Als Typus eines solchen Zwillingspaares sieht er Kobalt und Nickel an. Diese Zwillinge sind so im System vertheilt, dafs sich die einzelnen Paare in ihren Atomgewichten um rund vier Einheiten oder ein Multiplum dieser Zahl unterscheiden.

Familie I, Hauptgruppe: Li, Na, K, Rb, Cs.

Ein Hydrür des Lithiums von der Zusammensetzung LiH erhielt Guntz[5]) durch Erhitzen des Metalles im Wasserstoffstrome als weifse, harte Masse, die durch Wasser zersetzt wird nach der Gleichung:



$$LiH + H_2O = LiOH + H_2.$$

1 kg Hydrür müfste demnach 2780 Liter Wasserstoff liefern. Der angedeutete Fall, dafs die neue Verbindung als leicht transportable Form des Wasserstoffs praktische Bedeutung erlangen könnte, dürfte schon aus finanziellen Gründen nicht eintreten.

Versuche von S. Tanatar[6]) über die Möglichkeit der Bildung der natürlichen Soda durch Wechselwirkung zwischen primärem Calciumcarbonat und Natriumsulfat ergaben, dafs eine solche in der That statthaben kann, wenn die Umkehrung der Reaction dadurch verhindert wird, dafs der Gyps aus der Lösung auskrystallisirt, die entstandene Soda aber entweder weggewaschen wird oder aus dem Boden ausblüht.

Ein Vorschlag von Ch. Fabre[7]), bei der quantitativen Bestimmung von Kalium als Kaliumplatinchlorid die Wägung des Niederschlages dadurch zu umgehen, dafs man denselben mit Magnesiumpulver reducirt und das Chlor mit Silberlösung titrirt, dürfte die erhoffte Zeitersparnifs kaum gewähren.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 39. — [2]) Ibid. 11, 264 u. 12, 182. — [3]) Ibid. 12, 249. — [4]) Ibid. 12, 329. — [5]) Compt. rend. 122, 244. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1034. — [7]) Compt. rend. 122, 1331.

Zur Trennung des Kaliums und Natriums und dem Nachweis beider empfehlen D. A. Kreider und J. E. Breckenridge[1]) die Perchloratmethode. Es wird hiernach das Kalium zunächst nach Zusatz von Ueberchlorsäure durch Alkohol als Perchlorat gefällt und sodann das im Filtrat enthaltene Natriumperchlorat durch Sättigen der Lösung mit gasförmiger Salzsäure in Chlornatrium übergeführt und als solches ausgefällt. Es lassen sich auf diese Art noch Mengen bis herunter zu 0,0005 g Na_2O deutlich erkennen.

Ueber Rubidium liegt eine gröfsere Untersuchung von Hugo Erdmann und P. Köthner[2]) vor. Die Eigenschaften des aus dem Hydroxyd und Magnesium dargestellten Metalles waren die schon von Bunsen angegebenen. Bei der Vereinigung mit Sauerstoff entstand stets das dunkelbraune Rubidiumdioxyd RbO_2, das sich wie ein Superoxyd verhält. Der Schlufs, dafs für die Alkalimetalle die Oxydform R_2O nicht die typische sei, geht etwas zu weit; sind auch die betreffenden Oxyde selbst meist nicht rein zu erhalten, so weisen die meisten Verbindungen der Alkalimetalle doch zweifellos auf die Oxydform R_2O und nicht auf RO_2 hin. Die Doppelsalze des Rubidiums entsprechen in ihrer Zusammensetzung vielfach denen des Ammoniums, so dafs letzteres noch näher mit Rb als mit K verwandt erscheint.

Familie I, Nebengruppe: Cu, Ag, Au.

Ueber die Elemente dieser Gruppe liegen kleinere Mittheilungen von vorzugsweise analytischem Inhalt vor.

So empfehlen F. Mawrow und W. Muthmann[3]) die Reduction des Kupfers aus seinen Salzlösungen durch unterphosphorige Säure zu Kupferwasserstoff, bezw. Kupfer zur Anwendung in der qualitativen und quantitativen Analyse. Die Methode eignet sich namentlich auch zur quantitativen Trennung des Kupfers von Cadmium und Zink, da diese eine vollständige ist; freilich gestaltet sich dann die Bestimmung des Zinks im phosphorsäurehaltigen Filtrate etwas umständlich.

Kupferoxydulverbindungen oder Kupferpulver lösen sich nach P. Sabatier[4]) in concentrirter Schwefelsäure, die salpetrige Säure enthält, mit Purpurfarbe auf, die Färbung ist jedoch nur wenig beständig. Die Reaction kann nach dem Verf. zum Nachweis von salpetriger Säure dienen.

Die Zusammensetzung des aus Cuprisalzlösungen durch Schwefelwasserstoff fallenden Schwefelkupfers ist nach Annahme von

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 161. — [2]) Liebig's Ann. 294, 55 u. 71. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 268. — [4]) Compt. rend. 122, 1417.

J. Thomsen Cu_4S_3; J. B. Coppock[1]) fand jedoch in Uebereinstimmung mit Antony und Lucchesi, dafs der Niederschlag das normale Cuprisulfid, CuS, darstellt, wenn man bei der Fällung einen nur geringen Ueberschufs an Kupfersalz anwendet, nach B. Brauner[2]) dagegen ist er ein Gemisch von Cu_2S und CuS nebst freiem Schwefel.

Bekanntlich entsteht bei der Elektrolyse von Silbernitratlösungen an der Anode eine schwarze krystallinische Abscheidung, die meist als Silbersuperoxyd, Ag_2O_2, angesehen wurde. Nach den übereinstimmenden Ergebnissen der Untersuchungen von E. Mulder und J. Heringa[3]) sowohl wie von Ot. Šulc[4]) enthält der schwarze Körper jedoch noch Salpetersäure, und zwar in einem constanten Verhältnifs. Die empirische Formel der Verbindung geben Mulder und Heringa sowie Šulc übereinstimmend zu Ag_7NO_{11} an; beim Erhitzen entweichen nach Letzterem 5 At. Sauerstoff und es hinterbleibt Ag_7NO_6 oder $3Ag_2O . AgNO_3$, d. h. ein stark basisches Silbernitrat. In einer späteren Notiz wirft Šulc[5]) die Frage auf, ob die empirische Formel nicht zu verdoppeln und dann $7Ag_2O_2 . N_2O_7$ zu schreiben sei, wonach der Körper als ein Salz der hypothetischen Uebersalpetersäure, N_2O_7 bezw. $N_2(OH)_{14}$, erschiene, also als Heptanitrat des Silbersuperoxydes. Mulder und Heringa ziehen dagegen auch die Formel $3Ag_2O_2 . AgNO_5$ in Betracht. Auf den Nitratgehalt der schwarzen Krystalle hat übrigens schon früher Berthelot[6]) aufmerksam gemacht.

Auch über Gold liegen verschiedene Notizen vor.

Reducirt man Goldlösungen durch Quecksilberchlorür im Ueberschufs, so schlägt sich das braune Goldpulver auf dem noch vorhandenen Mercurochlorid oder auch auf zugefügtem Baryumsulfat fest haftend mit schön rother Farbe nieder, analog wie beim Cassius'schen Goldpurpur auf der Zinnsäure (U. Antony und A. Lucchesi[7]).

Von den Schwefelverbindungen des Goldes hat J. S. Maclaurin[8]) das Aurosulfid Au_2S auf trockenem Wege dargestellt, indem er Legirungen von Gold mit Silber, Blei, Kupfer und Eisen in geschmolzenem Zustande mit Schwefeldämpfen behandelte.

Ein von U. Antony und A. Lucchesi[9]) durch Lösen des Aurisulfids, Au_2S_3, in frisch bereitetem Natriummonosulfid und Eingiefsen in absoluten Alkohol erhaltenes Auronatriumsulfid, $Na_3AuS_2 = Au_2S . 3Na_2S$, steht dem von A. Ditte[10]) im Vor-

---

[1]) Chem. News 73, 262. — [2]) Ibid. 74, 99. — [3]) Rec. Pays-Bas 15, 1 u. 236. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 89. — [5]) Ibid. 12, 180. — [6]) Compt. rend. 90, 653. — [7]) Gazz. chim. ital. 26 (2), 195. — [8]) Journ. Chem. Soc. 69, 1269. — [9]) Gazz. chim. ital. 26 (2), 350. — [10]) Jahrb. d. Chem. 5, 81.

jahre beschriebenen $Au_2S \cdot 2Na_2S$ sehr nahe; durch doppelte Umsetzung konnte auch die rothbraune Silberverbindung Ag_3AuS_2 erhalten werden.

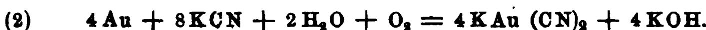
Die Chemie des Cyanidverfahrens der Goldgewinnung nach Mc Arthur, das ja in neuerer Zeit grofse technische Bedeutung erlangt hat, behandelt G. Bodlaender[1]) nach der theoretischen Seite hin.

Der Erfinder des Verfahrens, Mc Arthur, hatte für dasselbe die Reactionsgleichung



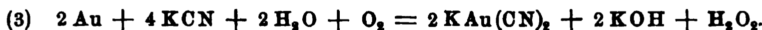
$$(1) \quad 2Au + 4KCN + 2H_2O = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2$$

angenommen, Maclaurin und Andere aber:



$$(2) \quad 4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4KAu(CN)_2 + 4KOH.$$

Der wesentliche Unterschied ist der, dafs nach Gleichung (2) zum Zustandekommen der Reaction ein Zutritt von Sauerstoff erforderlich ist. Dies ist nun in der That der Fall, denn bei Ausschlufs der Luft geht weder Gold in Lösung, noch wird Wasserstoff entwickelt, wie Gleichung (1) verlangt. Der Procefs verläuft nach (2), jedoch in zwei Phasen, nämlich erstens:



$$(3) \quad 2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2.$$

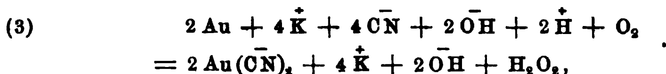
Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd liefs sich in der That bis zu einer Menge von 70 Proc. der theoretischen nachweisen. Secundär wird dieses weiter zersetzt nach



$$(4) \quad 2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH.$$

Die beiden Gleichungen (3) und (4) ergeben zusammengezogen die Gleichung (2).

Die eigentliche Erklärung des Processes findet der Verf. in der Annahme, dafs die Bildung der complexen Ionen $Au(CN)_2$ mit verhältnifsmäfsig grofser Leichtigkeit erfolgt, da hierbei das Gold keine positive Ladung aufnehmen mufs, sondern den Bestandtheil eines negativen Ions bildet. Gleichung (3) wäre hiernach zu schreiben:



$$(3) \quad 2Au + 4\overset{+}{K} + 4\overline{CN} + 2\overline{OH} + 2\overset{+}{H} + O_2 = 2Au(\overline{CN})_2 + 4\overset{+}{K} + 2\overline{OH} + H_2O_2,$$

oder einfacher



$$2Au + 4\overline{CN} = 2Au(\overline{CN})_2,$$

mit anderen Worten, es müssen in einer oder der anderen Weise Cyangruppen für die Reaction disponibel werden.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 583.

Familie II, Hauptgruppe: Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Eine Mittheilung von P. Lebeau[1]) über das Verhalten der Beryllerde im elektrischen Ofen ist die einzige zu erwähnende Abhandlung aus der Chemie dieses selteneren Elementes. Das Berylliumoxyd kann zum Schmelzen und Verdampfen gebracht werden; gegen Reductionsmittel ist es recht beständig und wird weder durch Mg, was schon Winkler angiebt, noch durch K, Na oder Al reducirt, wohl aber durch die Metalloïde Bor und Silicium.

Vom Magnesium ist namentlich die Neubestimmung des Atomgewichtes desselben durch Th. W. Richards und H. G. Parker[2]) zu erwähnen, die sich in Sorgfalt der Ausführung den früheren Arbeiten von Richards über die Atomgewichte von Baryum[3]) und Strontium[4]) ebenbürtig an die Seite stellt. Die angewandte Methode gründet sich auf die Bestimmung des Chlors im wasserfreien Magnesiumchlorid mittelst Silbernitrat, bezw. gewogener Mengen von Silber. Als Mittel der sechs besten Versuche ergab sich

$$\mathbf{Mg = 24{,}362}\ (O = 16{,}00),\ \text{Min. } 24{,}360;\ \text{Max. } 24{,}364$$

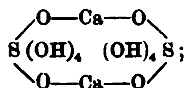
oder

$$\mathbf{Mg = 24{,}179}\ (O = 15{,}88,\ \text{bezw. } H = 1),$$

also der seither angenommene Werth (24,3, bezogen auf $O = 15{,}96$; s. Loth. Meyer und Seubert's Tabelle von 1893).

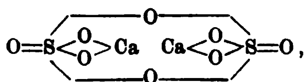
Ein Magnesiumnitrid, das P. L. Asnalogou[5]) nach drei verschiedenen Verfahren darstellte, entsprach in seiner Zusammensetzung nahezu der normalen Formel Mg_3N_2.

A. Potilitzin[6]) hat im Zusammenhange mit seinen früheren Untersuchungen über die Modificationen des Calciumsulfates[7]) nunmehr Structurformeln aufgestellt, die den Uebergang der verschiedenen Formen in einander verbildlichen sollen. Für den Gyps geht er wie Geuther von der Doppelformel $[CaSO_4 . 2H_2O]_2$ aus, die folgendermafsen geschrieben werden kann:



durch Austritt von nur 3 Mol. Wasser entsteht daraus zunächst als „inneres Anhydrid" $(CaSO_4)_2 . H_2O$ und erst über 120° die sich leicht mit Wasser verbindende α-Modification:

[1]) Compt. rend. **123**, 818. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 81. — [3]) Jahrb. d. Chem. **3**, 63; **4**, 87. — [4]) Ibid. **5**, 82. — [5]) Chem. News **73**, 115. — [6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 265. — [7]) Jahrb. d. Chem. **3**, 62; **4**, 86.



die dann bei längerem und stärkerem Erhitzen durch Verdoppelung in die inactive, dem natürlichen Anhydrid ähnliche β-Modification übergeht.

Die Darstellung wirklich baryum- und calciumfreier Strontiumpräparate ist nach S. P. L. Sörensen[1]) weit schwieriger, als gewöhnlich angenommen wird. Ein von ihm ausgearbeitetes Verfahren, wonach zunächst in das Chlorid verwandelt, als Sulfat gefällt, dieses mit Ammoniumcarbonat aufgeschlossen, in Nitrat übergeführt und dieses durch Alkohol gefällt wird, läfst jedoch das Ziel erreichen, wenn auch bisweilen erst durch Wiederholung der geschilderten Operationen.

Die mehrfach bearbeiteten Löslichkeitsverhältnisse des Baryumsulfates haben R. Fresenius und E. Hintz[2]) einer erneuten experimentellen Prüfung unterworfen. Hiernach beträgt die Löslichkeit des Baryumsulfates im Entstehungszustande für reines Wasser 1:100000, wird aber durch Schwefelsäure, wie auch durch Baryumchlorid heruntergedrückt. Für 8proc. Chlorammoniumlösung steigt sie auf 1:10000, für 8proc. Salzsäure und Salpetersäure auf 1:7300; Ueberschufs von Schwefelsäure fällt das Baryum so gut wie vollständig aus, während die Schwefelsäurefällung durch Baryumchlorid keine vollkommene ist. F. W. Küster[3]) hat die Versuche vom Standpunkte der Dissociationshypothese einer Erörterung unterzogen und gezeigt, dafs die beobachteten Löslichkeitsänderungen sich theoretisch voraussagen lassen, wenigstens hinsichtlich der Richtung, in der sich ihr Einflufs äufsert. Nur hält er die für die Löslichkeit in reinem Wasser gefundene Zahl für zu hoch, da in Folge der Abwesenheit von festem Baryumsulfat die Bildung einer übersättigten Lösung eintreten mufste. Eigene Versuche führten ihn zu dem Löslichkeitsverhältnifs 1:425000, was mit den älteren Werthen von Kohlrausch und Rose (436700) und von Hollemann (429700) gut übereinstimmt.

Familie II, Nebengruppe: Zn, Cd, Hg.

Die hier zu erwähnenden Arbeiten über Zink haben vorzugsweise analytischen Charakter. So hat G. v. Ritter[4]) die Bestimmung des Zinks in seinen organischen Salzen untersucht

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 305. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 170. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 261. — [4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 311.

und gefunden, dafs in der Regel das Abdampfen mit starker Salpetersäure, Glühen und Wägen des Zinkoxydes befriedigende Resultate liefert; nur bei sehr kohlenstoffreichen Säuren, wie Benzoësäure, ist die Methode wegen der beim Erhitzen eintretenden Verpuffung nicht anwendbar.

Von den Halogenverbindungen des Zinks sei angeführt, dafs die elektrolytische Zersetzungsspannung des reinen geschmolzenen Chlorzinks nach Messungen von R. Lorenz[1]) 1,5 Volt beträgt, sowie dafs Tassilly[2]) eine Anzahl von Oxyjodiden des Zinks dargestellt hat.

Ueber Zinkcarbonate hat K. Kraut[3]) im Laufe der Zeit eine Reihe von Untersuchungen ausführen lassen, deren Ergebnisse er nunmehr zusammenfassend dahin formulirt: Beim Eingiefsen von secundären oder primären Carbonaten der Alkalien in kalte Zinksulfatlösung entsteht zunächst immer amorphes neutrales Zinkcarbonat, das sich dann, je nach den obwaltenden Versuchsbedingungen, entweder in das beständige, krystallisirte Zinkcarbonat $ZnCO_3 . H_2O$ umlagert oder unter Verlust von Kohlensäure in das basische Carbonat $5 ZnO . 2 CO_2 . 4 H_2O$ übergeht. Die von Boussingault, Wackenroder, H. Rose u. A. beschriebenen Zinkcarbonate, überhaupt alle, deren Zusammensetzung zwischen den Formeln $ZnO . CO_2$ und $5 ZnO . 2 CO_2$ liegt, sind als Gemenge von krystallisiertem $ZnCO_3$ und dem letztgenannten basischen Salz zu betrachten.

Bewirkt man die Fällung durch Eingiefsen der Zinklösung in eine Auflösung von normalem Alkalicarbonat, so bildet sich nur basisches Salz, wohl in Folge der Abgabe von Kohlensäure seitens des vielleicht zunächst entstandenen normalen Zinkcarbonates an das überschüssige Alkalicarbonat. So geht auch das basische Salz beim anhaltenden Kochen mit einem Ueberschufs von normalem Alkalicarbonat schliefslich in wasserfreies Zinkoxyd über.

Wie im Vorjahre über Zink[4]), so liegt diesmal über Cadmium eine Arbeit aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt vor. F. Mylius und R. Funk[5]) zeigen darin, wie die Reinigung des Cadmiums von den in kleinen Mengen in ihm enthaltenen Metallen Blei, Zink, Eisen u. a. m. leicht auf elektrolytischem Wege bewirkt werden kann, wobei das Cadmium aus der schwach sauren, concentrirten Lösung des Sulfates auf einer Kathode aus Platin- oder Cadmiumblech niedergeschlagen wird. Das erhaltene Metall wird durch Umsublimiren in Glaskolben im Vacuum gereinigt und kann so auf einen Gehalt von kaum noch 0,001 Proc.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 272. — [2]) Compt. rend. **122**, 323. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 1. — [4]) Vergl. Jahrb. d. Chem. **5**, 83. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 157.

metallischer Verunreinigungen gebracht werden. Ein etwa vorhandener Zinkgehalt (bis zu weniger als 0,01 Proc. Zink) läſst sich auch durch eine sehr einfache Probe entdecken; man schmilzt das zu prüfende Metall im Porcellantiegel und schiebt dann mit einem Glasstabe die zunächst gebildete Oxydschicht zur Seite; reines Cadmium läuft in wenigen Secunden bunt an, während bei Vorhandensein von Zink dies nicht der Fall ist.

Die quantitative Bestimmung des Cadmiums durch Fällung als Carbonat und darauf folgende Ueberführung in Oxyd ist nach Versuchen von Ph. E. Browning und Louis C. Jones [1]) recht genau, wenn man durch Abfiltriren des Carbonates auf einer Asbestschicht im Gooch'schen Tiegel den mit dem Veraschen der Filter leicht verbundenen Verlust durch Reduction und Verdampfung umgeht.

Zur Chemie des Quecksilbers liegen auch in diesem Berichtsjahre mehrere Arbeiten vor, die freilich nur zum Theil Neues bringen. So ist die von P. Jannasch [2]) als empfindlichster Nachweis des Quecksilbers empfohlene Form der Mercurijodidreaction, bestehend im Niederschlagen des Quecksilbers auf Kupfer und Behandlung mit Joddämpfen, entweder des absublimirten Quecksilbers oder auch des verquickten Kupfers, schon länger üblich [3]); es gelang Jannasch, so noch 0,00001 g Quecksilberchlorid nachzuweisen.

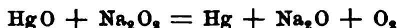
Für den Uebergang der Mercuro- in Mercuriverbindungen, der nicht selten kurzweg als Oxydation aufgefaſst wird, stellt S. Hada [4]) folgende zu unterscheidende zwei Fälle auf. Bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck ist der Uebergang eines Mercurosalzes in das entsprechende Mercurisalz die Folge eines Dissociationsvorganges nach dem Schema:



$$Hg_2R_2 = HgR_2 + Hg.$$

Das frei gewordene Quecksilber kann dann durch Verdampfung weggeführt werden. Eine eigentliche Oxydation findet aber beim Erhitzen in geschlossenen Gefäſsen mit Wasser und bei Gegenwart von Sauerstoff statt. Mercurooxyd, Hg_2O, kann sich bei gewöhnlicher Temperatur sowohl durch Abgabe von Quecksilber (Dissociation), wie durch Aufnahme von Sauerstoff (Oxydation) in das Oxyd HgO verwandeln.

Zur Reduction des Quecksilbers aus seinen Salzen kann man sich nach M. C. Schuyten [5]) des Natriumsuperoxydes bedienen. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung



$$HgO + Na_2O_2 = Hg + Na_2O + O_2$$

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 110. — [2]) Ibid. 12, 143. — [3]) Vergl. z. B. Fresenius, Qualit. Anal., 15. Aufl., S. 177. — [4]) Chem. News 76, 277. — [5]) Chem.-Ztg. 20, 239.

und bietet gegenüber der Reduction mit Zinnchlorür den Vortheil, dafs kein anderes Schwermetall eingeführt wird, und dafs im Filtrate die Säure des betreffenden Salzes direct bestimmt werden kann.

Der beim Auflösen von Quecksilber in verdünnter Salpetersäure zunächst auftretende gelbe krystallinische Niederschlag besteht, wie P. C. Rây[1]) fand, in der That aus Mercuronitrit, wie schon Lefort u. A. angeben, und zwar hat er die Zusammensetzung $HgNO_2 . \frac{1}{2} H_2O$, bezw. $Hg_2(NO_2)_2 . H_2O$. Beim Kochen mit Wasser tritt zum gröfseren Theile eine Spaltung in Mercurisalz und freies Quecksilber ein[2]):



$$Hg_2(NO_2)_2 = Hg(NO_2)_2 + Hg.$$

Familie III, Hauptgruppe: B, Al, Sc, Y, La, Yb,

Zur Chemie des Bors ist in erster Linie ein zusammenfassender Aufsatz von H. Moissan[3]) über die Darstellung und die Eigenschaften des amorphen Bors zu erwähnen, in dem vielfach auf frühere Arbeiten des genannten Forschers zurückgegriffen wird[4]). Hervorgehoben mag hier werden, dafs als beste Darstellungsmethode immer noch die Reduction von Bortrioxyd durch Magnesium erscheint, und zwar mit grofsem Ueberschufs des Borsäureanhydrids, um die Bildung von Bormagnesium zu vermeiden. Der Stickstoffzutritt wird im Kleinen durch die Wasserstoffatmosphäre, im gröfseren Mafsstabe durch einen Schutzmantel von Titandioxyd und Kohle möglichst vermieden. Es gelang Moissan auf diese Weise, ein Bor von 99,6 Proc. Gehalt darzustellen als hellbraunes Pulver vom spec. Gew. 2,45, unschmelzbar selbst in der Hitze des elektrischen Ofens.

Moissan[5]) hat ferner Boride des Nickels und Kobalts durch directe Vereinigung der betr. Elemente bei sehr hoher Temperatur dargestellt. Sie bilden glänzende Prismen vom spec. Gew. 7,39 und 7,25, die in ihrer Zusammensetzung BNi und BCo dem von ihm früher[6]) erhaltenen Eisenborid BFe entsprechen; an feuchter Luft zersetzen sie sich rasch, gegen Säuren und Oxydationsmittel sind sie jedoch ziemlich widerstandsfähig.

Auch über Aluminium liegen einige kürzere Mittheilungen vor, die sich namentlich auf das Metall und seine Legirungen beziehen.

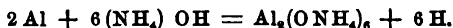
Nach Versuchen von H. N. Warren[7]) läfst sich Aluminium aus wässerigen Lösungen metallisch niederschlagen, wenn

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 365. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 5, 85. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 6, 296. — [4]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 2, 60. — [5]) Compt. rend. 122, 421. — [6]) Jahrb. d. Chem. 5, 85. — [7]) Chem. News 73, 122.

man die weinsäurehaltige ammoniakalische Lösung mit einem Strome von 12 Volt und 9 Amp. elektrolysirt und als Kathode Messing, als Anode Aluminium oder Kohle verwendet. Eine Aluminiumborbronze erhält man nach Warren[1]) durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit 5 bis 10 Proc. Boraluminium, das man durch Erhitzen von Aluminium mit Bortrioxyd und Flufsspath im Knallgasfeuer gewinnt.

Zur Darstellung von Aluminiumlegirungen verwendet Ch. Combes[2]) statt der von Moissan vorgeschlagenen Metalloxyde die Sulfide oder Chloride der betr. Metalle. Das beim Zusammenschmelzen gebildete Aluminiumsulfid scheidet sich über der Legirung ab, das Aluminiumchlorid verflüchtigt sich.

Aluminiummetall löst sich, wie Christ. Göttig[3]) fand, bei Einwirkung von verdünntem Ammoniak oberflächlich auf unter Bildung eines Aluminates und Entwickelung von Wasserstoff:



$$2\,Al + 6\,(NH_4)\,OH = Al_2(ONH_4)_6 + 6\,H.$$

Beim Kochen fällt das gesammte Aluminium wieder als Hydroxyd aus. Fügt man dem Ammoniak ein Ammonsalz zu, so verläuft die Einwirkung weit rascher und fast ohne Wasserstoffentwickelung.

Familie III, Nebengruppe: Ga, In, Tl.

Aus dieser Gruppe ist nur eine Abhandlung von L. M. Dennis, Martha Doan und A. C. Gill[4]) zu erwähnen, die sich mit einigen seltenen Thalliumsalzen beschäftigt.

Thallotrinitrid, TlN_3, das Thallosalz der Stickstoffwasserstoffsäure, wird durch Umsetzung von Thallosulfat mit stickstoffwasserstoffsaurem Kalium als ein in Wasser lösliches, nicht explosives Salz erhalten. Thallo-Thallitrinitrid, $TlN_3.TlN_9$, entsteht beim Auflösen von Thallihydroxyd in Stickstoffwasserstoffsäure und hinterbleibt beim Eindunsten in gelben, leicht explodirenden Nadeln. Ferner wurde noch ein schwer lösliches Thallotellurat, Tl_2TeO_4, und ein Thalloplatincyanür $Tl_2Pt(CN)_4$, dargestellt.

Familie IV, Hauptgruppe: C, Si, Ti, Zr, Ce, Th.

Auf dem Gebiete dieser Gruppe war auch im Berichtsjahre die Thätigkeit wieder eine recht rege.

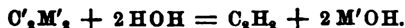
Was zunächst den elementaren Kohlenstoff betrifft, so mag hier erwähnt werden, dafs Rossel[5]) in mehreren Stahlsorten

[1]) Chem. News 73, 262. — [2]) Compt. rend. 122, 1482. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1671. — [4]) Amer. Chem. Journ. 18, 970. — [5]) Compt. rend. 123, 113.

krystallisirten Kohlenstoff von den Eigenschaften der Moissan'schen Diamanten, und zwar bis zu 0,5 mm Durchmesser und zum Theil in erheblicher Menge, gefunden hat.

Die Frage der Explosivität des Acetylens hat in neuerer Zeit durch mehrere schwere Unglücksfälle, deren Veranlassung noch nicht sicher ermittelt scheint, auch praktische Bedeutung gewonnen. Nach Untersuchungen von F. Clowes[1]) explodiren Gemenge aus Acetylen und Luft innerhalb der Grenzen 3 bis 82 Proc. Acetylen. Da letzteres eine endotherme Verbindung ist, kann die einmal eingeleitete Zersetzung sich freiwillig bis zur Explosion steigern. Den Anlafs zu einer solchen kann nach Ansicht des Verfassers die Bildung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff geben, wie er sich aus Calciumcarbid entwickeln kann, das in Folge eines Phosphatgehaltes des verwendeten Kalkes Calciumphosphid enthält. Acetylen wird ferner, wie H. Moissan und Ch. Moureu[2]) fanden, von gewissen porösen Stoffen, wie Platinschwamm und Platinschwarz, und ebenso von den durch Wasserstoff bei möglichst niederer Temperatur reducirten Metallen Eisen, Nickel und Kobalt energisch absorbirt. Dabei kann sich die Temperatur bis zum Erglühen steigern und es findet neben dem Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff auch eine Bildung von Benzol und anderen Polymerisationsproducten statt.

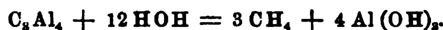
Die Kohlenstoffmetalle oder Carbide[3]), denen seit der Entdeckung des Carborundums und den Arbeiten von Moissan ein allgemeineres Interesse entgegengebracht wird, sind auch neuerdings mehrfach Gegenstand experimenteller Arbeiten gewesen, so dafs sich jetzt schon eine allgemeinere Uebersicht über diese interessante Körperclasse geben läfst, wie dies Moissan[4]) in einer Abhandlung gethan hat. Hiernach giebt es einige Metalle, wie Au, Bi und Sn, die auch in der hohen Temperatur des elektrischen Ofens keinen Kohlenstoff auflösen, auch Cu löst nur sehr wenig; andere wieder, wie Ag und Pt und dessen seltenere Verwandten Rh, Pd und Ir[5]) lösen zwar Kohlenstoff auf, scheiden ihn aber beim Abkühlen wieder als Graphit ab, ohne Carbide zu bilden. Eine grofse Zahl von Metallen jedoch bildet wohlcharakterisirte Carbide, so die Alkalien und Erdalkalien. Das Lithiumcarbid, C_2Li_2, hat Moissan[6]) im letzten Jahre aus dem Carbonat und Kohle als weifse Masse vom spec. Gew. 1,65 bei 18° erhalten. Es entwickelt gleich den übrigen Carbiden der Formel $C_2M'_2$, die als Salze des Acetylens aufgefafst werden können, mit Wasser stürmisch diesen Kohlenwasserstoff:



$$C'_2M'_2 + 2\,HOH = C_2H_2 + 2\,M'OH.$$

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 15, 418. — [2]) Compt. rend. 122, 1240. — [3]) Vergl. Jahrb. 3, 70 u. 73; 4, 93; 5, 86. — [4]) Compt. rend. 122, 1462. — [5]) Ibid. 123, 16. — [6]) Ibid. 122, 362.

Das Aluminiumcarbid C_3Al_4 [und ebenso das von Lebeau[1]) erhaltene Berylliumcarbid C_3Be_4] entwickelt Methan, als dessen Metallderivat es aufgefafst werden kann:



$$C_3Al_4 + 12\,HOH = 3\,CH_4 + 4\,Al(OH)_3.$$

Etwas complicirter liegen die Verhältnisse bei anderen Carbiden, so bei den im Vorjahre von O. Pettersson[2]) dargestellten Carbiden der seltenen Erden Ce, Y, La, Nb. Moissan hat einige derselben ebenfalls dargestellt und kann die Pettersson'sche Formel C_2M bestätigen; das Lanthancarbid[3]), C_2La, lieferte ihm mit Wasser ein Gas mit 70 Proc. Acetylen, 28 Proc. Methan; Ceriumcarbid, C_2Ce[4]), ebenso ungefähr $^3/_4$ Acetylen, $^1/_4$ Methan; Yttriumcarbid, C_2Y, sehr annähernd das gleiche Gasgemenge, und das von Moissan und Étard[5]) dargestellte Thoriumcarbid, C_2Th, $^1/_2$ Acetylen auf $^1/_3$ Methan. Daneben entstehen in kleinen Mengen Wasserstoff, sowie noch verschiedene Kohlenwasserstoffe. Dagegen zeigte sich ein von Moissan und Lengfeld[6]) erhaltenes Zirkoniumcarbid, ZrC, eine graue, metallisch glänzende harte Masse, selbst gegen kochendes Wasser und verdünnte Säuren beständig. Ein Urancarbid, C_3U_2, das Moissan[7]) aus dem grünen Oxyd und Zuckerkohle im elektrischen Ofen als metallisch aussehende Masse vom spec. Gew. 11,28 und der Härte 8 erhielt, entwickelte dagegen mit Wasser ein Gas, das vorwiegend aus Methan bestand, wie sich dies aus der Formel unter Annahme von sechswerthigem Uran voraussehen läfst: $3\,CH_4 = C_3H_{12}$, entsprechend $C_3U^{VI}_2$.

Mangancarbid, CMn_3, ergiebt bei seiner Zersetzung mit Wasser ein Gemisch von Methan und Wasserstoff, und zwar tritt die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein[8]).

Das entsprechende Eisencarbid, CFe_3, haben F. Mylius, F. Förster und G. Schöne[9]) aus geglühtem Werkzeugstahl durch Behandlung mit verdünnten Säuren isolirt und gezeigt, dafs man es hier mit einer bestimmten chemischen Verbindung zu thun hat. Das gleiche Carbid erhielten sie auch aus reinem Eisen durch Kohlung mittelst Acetylengas, bezw. aus dem so gewonnenen reinen Stahl. Geglühter Stahl besteht aus einem groben Gemenge von krystallisirtem Eisen und krystallisirtem Kohleneisen. Durch Erhitzen kann das Eisencarbid in Kohle und kohlenstoffarmes Eisen dissociirt werden, das dann bei langsamer Abkühlung wieder Eisencarbid absondert; in heller Rothgluth tritt es mit Eisen in chemische Reaction. Gegen Wasser ist Eisencarbid beständig, in verdünnten Säuren löst es sich, wenn auch oft recht langsam, wobei

[1]) Jahrb. d. Chem. 5, 86. — [2]) Ibid. 5, 87. — [3]) Compt. rend. 123, 148. — [4]) Ibid. 122, 357. — [5]) Ibid. 122, 573. — [6]) Compt. rend. 122, 651. — [7]) Ibid. 122, 274. — [8]) Ibid. 122, 421. — [9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 38.

hauptsächlich Wasserstoff, neben geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2}, entsteht. E. D. Campbell[1]), der das gleiche Carbid CFe_3 erhielt, konnte neben Wasserstoff, der auch hier den Hauptbestandtheil des entwickelten Gases bildete, Aethan und Butylen nachweisen, glaubt jedoch noch auf die Bildung von Butan schliefsen zu dürfen. Ohne Einwirkung auf Wasser sind bei gewöhnlicher Temperatur ferner die Carbide CMo_2, CW_2, CCr_4, C_2Cr_3, CTi, CZr, CV.

Im Allgemeinen zeigt sich, dafs die bei sehr hohen Temperaturen entstehenden Verbindungen meist von sehr einfacher Zusammensetzung sind. Auf die Möglichkeit, dafs die bekannten massenhaften Vorkommen von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, also auch das Erdöl, mit einer Zersetzung von Carbiden durch Wasser im Zusammenhange stehen, ist schon früher hingewiesen worden.

A. Besson[2]) hat das Kohlenoxychlorid, $COCl_2$, in seinem Verhalten als Reagens weiter studirt und gefunden, dafs dasselbe auf einige Wasserstoffverbindungen, wie Phosphoniumhalogenide oder Selenwasserstoff, im Wesentlichen so einwirkt, dafs Kohlenoxyd abgespalten wird und das Chlor mit Wasserstoff zu Salzsäure zusammentritt.

Die Verbrennung von Kohle in Luft, bezw. in Sauerstoff, wird gewöhnlich so aufgefafst, als ob bei genügendem Sauerstoffzutritt stets Kohlendioxyd, bei Mangel an Sauerstoff jedoch Kohlenoxyd entstände. Dies ist jedoch, wie W. Hempel[3]) neuerdings gezeigt hat, nicht der Fall. Es bildet sich nämlich bei relativ niederer Temperatur nur Kohlendioxyd, neben Spuren von Kohlenoxyd, gleichgültig ob viel oder wenig Sauerstoff zugegen ist; bei hoher Temperatur dagegen entsteht vorwiegend Kohlenoxyd und zwar primär, neben ganz wenig Kohlensäure; natürlich verbrennt bei Ueberschufs von Sauerstoff das Kohlenoxyd dann nachträglich zu Kohlensäure. Bei diesem Anlafs erinnert Al. Naumann[4]) an Versuche, die von R. Ernst[5]) auf seine Veranlassung früher ausgeführt wurden und im Wesentlichen zum gleichen Ergebnifs führten. Es beginnt hiernach beim Erhitzen von Kohle in Luft die Kohlensäurebildung bei 400° und erreicht ein Optimum bei 500 bis 700°, wo nahezu die dem Sauerstoffgehalte der Luft entsprechende Menge an CO_2 in den Abgasen gefunden wird; bei 1000° und höher wird jedoch nur Kohlenoxyd gebildet, und zwar mufs dieses primär entstanden sein, da Kohlendioxyd auch bei 1000 bis 1100° nicht vollständig durch Kohle zu Kohlenoxyd

[1]) Amer. Chem. Journ. 18, 836. — [2]) Compt. rend. 122, 140. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 729. — [4]) Ibid. 1896, S. 200. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 48, 31.

reducirt wird, die Abgase mithin noch etwas CO_2 enthalten müfsten, wenn solches überhaupt entstanden wäre.

Zur Bestimmung der Kohlensäure hat J. K. Phelps[1]) eine jodometrische Methode ausgearbeitet. Nach derselben wird die Kohlensäure ausgetrieben und durch Barytwasser von bekanntem Gehalte absorbirt. Der Rest des Baryumhydroxydes wird durch überschüssige Jodlösung in Jodid und Jodat übergeführt und das noch vorhandene freie Jod mit einer Lösung von arseniger Säure zurücktitrirt. Nach der Gleichung



$$6\,Ba(OH)_2 + 6\,J_2 = Ba(JO_3)_2 + 5\,BaJ_2 + 6\,H_2O$$

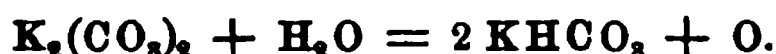
entsprechen je 2 At. gebundenes Jod einem Atom Baryum, woraus sich die Menge des zur Bindung der Kohlensäure verbrauchten leicht ermitteln läfst. Die Umständlichkeit der Methode und die mannigfachen zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln lassen sie eher stöchiometrisch lehrreich als praktisch erscheinen.

Ein sehr merkwürdiges neues Salz, das Kaliumpercarbonat, $K_2C_2O_6$ oder $KCO_3.KCO_3$, beschreiben E. J. Constam und A. v. Hansen[2]). Dasselbe bildet sich bei der Elektrolyse einer höchst concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat unterhalb einer Temperatur von -10^0 an der Anode als himmelblaues Salz, offenbar durch Zusammenlagerung der Anionen, also unter analogen Bedingungen wie die Persulfate:



$$\begin{array}{c|l} + & - \\ K & KSO_4 \\ K & KSO_4 \end{array} = K_2S_2O_8 \qquad \begin{array}{c|l} + & - \\ K & KCO_3 \\ K & KCO_3 \end{array} = K_2C_2O_6.$$

Wie diese[3]) wird das neue Salz, das nach dem Trocknen ein weifses, amorphes, zerfliefsliches Pulver darstellt, durch Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff zerlegt:



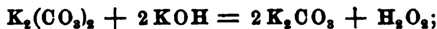
$$K_2(CO_3)_2 + H_2O = 2\,KHCO_3 + O.$$

Es wirkt daher ebenfalls stark oxydirend oder auf gewisse oxydirende Stoffe, wie Bleisuperoxyd oder Silberoxyd, reducirend:



$$K_2(CO_3)_2 + Ag_2O = K_2CO_3 + CO_2 + Ag_2 + O_2.$$

Mit Kalilauge oder Schwefelsäure liefert das Percarbonat Wasserstoffsuperoxyd:



$$K_2(CO_3)_2 + 2\,KOH = 2\,K_2CO_3 + H_2O_2;$$



$$K_2(CO_3)_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,CO_2 + H_2O_2.$$

Entsprechende Verbindungen wurden auch aus den Carbonaten von Na, NH_4 und Rb erhalten.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 431. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 137. — [3]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 3, 87.

Auch den Siliciummetallen oder Siliciden hat sich die experimentelle Forschung wieder zugewandt[1]), seit die technischen Hülfsmittel hierzu durch Moissan's elektrischen Ofen eine so wichtige Bereicherung erfahren haben. Die aus seinen eigenen und Moissan's Versuchen bis jetzt abzuleitenden Schlüsse fafst E. Vigouroux[2]) in folgenden Punkten zusammen: Die Metalle zerfallen hinsichtlich ihres Verhaltens zu Silicium in zwei Gruppen:

1. solche, die sich nicht direct mit Silicium vereinigen und daher das beim Erhitzen aufgenommene Silicium beim Erkalten wieder krystallinisch abscheiden; dahin gehören die Alkalimetalle, ferner Zn, Al, Pb, Sn, Sb, Bi, Au und Ag;

2. solche, die sich mit Silicium direct verbinden unter Bildung von krystallisirten Siliciden der allgemeinen Formel SiM_4, worin M ein einwerthiges Metallatom, bezw. die äquivalente Menge eines mehrwerthigen Metalles bedeutet. Diese Silicide vermögen zum Theil noch mehr Silicium aufzulösen. So u. a. das Kupfersilicid, $SiCu_2$, das Vigouroux[3]) als harte, stahlgraue Masse vom spec. Gew. 6,9 bei 18° erhielt, daneben aber noch homogene Legirungen beider Elemente in anderen Verhältnissen. G. de Chalmot[4]) dagegen beschreibt ein von ihm erhaltenes Kupfersilicid Cu_2Si_3 als metallische, blauweifse, relativ weiche Masse. Er vermuthet auch ein Silbersilicid erhalten zu haben. Seine Bemühungen, ein Calciumsilicid der Formel Ca_2Si darzustellen, waren dagegen nicht von Erfolg.

Künstliche Topase lassen sich nach A. Reich[6]) durch Einwirkung von Fluorsilicium auf amorphe oder krystallinische Aluminiumsilicate bei heller Rothgluth erhalten.

Aus der Chemie des Titans ist, neben einer Notiz von Ch. E. Wait[7]), in der auf das sehr allgemeine Vorkommen der Titansäure in Pflanzenasche (in Eichenholzasche bis 0,31 Proc.) und der Asche der Steinkohle (bis zu 2,59 Proc.) hingewiesen wird, namentlich eine Untersuchung von A. Piccini[8]) über die Alaune des Titansesquioxyds zu erwähnen. Durch elektrolytische Reduction einer Lösung von Titansäure in verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Cäsiumsulfat wurde ein schwer löslicher Cäsiumtitanalaun, $Cs_2SO_4 . Ti_2(SO_4)_3 . 24H_2O$, in violetten Krystallen erhalten, also nach dem gleichen Verfahren wie die Alaune des Vanadinsesquioxyds[9]).

Die Chemie der seltenen Erden, namentlich der im Monacit vorkommenden, ist auch neuerdings wieder von verschiedenen Seiten in Angriff genommen worden. So beschreibt G. P. Drofs-

[1]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 5, 88. — [2]) Compt. rend. 123, 115. — [3]) Compt. rend. 122, 318. — [4]) Amer. Chem. Journ. 18, 95. — [5]) Ibid. 18, 319. — [6]) Monatsh. f. Chem. 17, 149. — [7]) Amer. Chem. Journ. 18, 402. — [8]) Gazz. chim. ital. 25 (2), 542. — [9]) Jahrb. d. Chem. 5, 98.

bach[1]) den Gang der Verarbeitung eines Monacits von den Blauen Bergen auf seine Bestandtheile, wobei er auch eine Erde vom Atomgewicht ca. 100 erhielt, deren Natur noch aufzuklären ist.

Als lohnende Quelle für die Gewinnung der seltenen Erden des Th, Ce, Y, La, Di und Zr betrachtet T. L. Phipson[2]) die norwegischen Granite, in welchen die betr. Mineralien zerstreut vorkommen.

Von Zirkoniumsalzen haben L. M. Dennis und A. E. Spencer[3]) das Zirkoniumtetrajodid, ZrJ_4, durch Ueberleiten eines Gemisches von Jodwasserstoff und Wasserstoff über rothglühendes Zirkon dargestellt. Es bildet kleine, farblose Würfel, die beim Erhitzen unzersetzt schmelzen und sublimiren. Eine Anzahl von Zirkonaten haben E. P. Venable und Th. Clarke[4]) untersucht. Als beste Darstellungsmethode haben sie das Zusammenschmelzen des bei gelinder Wärme getrockneten Zirkondioxyds mit den betr. Hydroxyden oder Oxyden erprobt.

Zur Trennung des Thoriums von den begleitenden seltenen Erden sind zwei neue Methoden angegeben worden, die jedoch nur für wissenschaftliche Zwecke in Frage kommen können. Zur Trennung des Thoriums von Cerverbindungen benutzt nämlich S. Urbain[5]) die Ueberführung beider in die Acetylacetonverbindungen und nachheriges Ausziehen mit Chloroform, in welchem sich nur das Thoriumacetylacetonat, $Th(C_5H_7O_2)_4$, leicht löst. Die gleiche Verbindung erhält man durch Behandeln von Thoriumhydrat mit Acetylaceton, $C_2H_3O.CH_2.CO.CH_3$, in langen Prismen vom Schmp. 171 bis 172°.

L. M. Dennis[6]) bedient sich zur Abscheidung des Thoriums von anderen seltenen Erden des stickstoffwasserstoffsauren Kaliums, KN_3. Nach kurzem Sieden erfolgt eine Fällung von Thoriumhydroxyd. Vermuthlich verläuft die Reaction in der Weise, dafs sich zunächst Thoriumtrinitrid, $Th(N_3)_4$, bildet, das aber dann, da die Stickstoffwasserstoffsäure kaum stärker ist als die Essigsäure, durch das siedende Wasser hydrolysirt wird:



$$Th(N_3)_4 + 4\,HOH = Th(OH)_4 + 4\,HN_3.$$

In der That wird die angewendete Stickstoffwasserstoffsäure im Filtrate fast quantitativ wieder gefunden.

Von Chromaten des Thoriums hat Ch. Palmer[7]) das normale $Th(CrO_4)_2 . 1(3)H_2O$, sowie das basische Salz $Th(OH)_2CrO_4$ dargestellt. Ein Verfahren zur Bestimmung der Thorerde im Thorit für Zwecke der Handelsanalyse haben E. Hintz und H. Weber[8]) beschrieben.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2452. — [2]) Chem. News 73, 145. — [3]) Amer. Chem. Journ. 18, 673. — [4]) Ibid. 18, 434. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 15, 347. — [6]) Amer. Chem. Journ. 18, 947. — [7]) Amer. Chem. Journ. 17, 374. — [8]) Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 27.

Familie IV, Nebengruppe: Ge, Sn, Pb.

Zur Chemie des Germaniums hat das abgelaufene Jahr keinen neuen Beitrag gebracht und auch beim Zinn sind nur wenige Arbeiten zu erwähnen, während das Blei mehrfache Bearbeitung erfahren hat.

Ein Versuch von V. Thomas[1]), durch Einwirkung einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf wasserfreies Zinnchlorür zu einem Zinnchlorojodid, $SnCl_2J_2$, zu gelangen, war erfolglos, da sich das Reactionsproduct als ein Gemisch von SnJ_4 und JCl_3 erwies. Beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine Auflösung von Zinntetrachlorid in Chloroform erhielt der gleiche Autor[2]) eine Verbindung $SnOCl_2 . 3SnCl_4 . N_2O_5$; das Bromid lieferte $SnO_2 . 3SnOBr_2 . N_2O_5$, das Jodid eine jodfreie, noch complicirtere Verbindung. Ein krystallinisches Zinnsulfophosphid von der Zusammensetzung Sn_3P_2S erhielt A. Granger[3]) beim Ueberleiten von Phosphordämpfen über Zinnsulfid bei schwacher Rothgluth.

Ueber Blei liegen zunächst einige Abhandlungen analytischer Richtung vor. So fand B. Neumann[4]), dafs die elektrolytische Bestimmung des Bleies durch die Gegenwart von Arsen, Selen und Mangan beeinflufst wird, und zwar von den beiden ersten in dem Sinne, dafs in Folge Abscheidung eines Theiles des Bleies als Metall an der Kathode die Resultate zu niedrig ausfallen, während bei Anwesenheit von Mangan leicht zu viel Blei gefunden wird, da sich an der Anode neben Bleisuperoxyd auch Mangansuperoxyd abscheiden kann.

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Blei, wie solche in Trinkwässern vorkommen können, empfehlen U. Antony und T. Benelli[5]), etwas Quecksilberchlorid zuzusetzen, mit Schwefelwasserstoff zu fällen und den getrockneten Niederschlag zu glühen. Die nach Verflüchtigung des Quecksilbersulfids zurückbleibenden Bleiverbindungen werden in das Sulfat übergeführt.

Die mafsanalytischen Methoden der Bleibestimmung haben A. Longi und L. Bonavia[6]) einer vergleichenden kritischen Untersuchung unterzogen. Es fand sich, dafs bei reinen Bleilösungen eine ganze Reihe von Verfahren gute Ergebnisse liefert; so die Fällung als Oxalat und Titriren der Oxalsäure, Fällung als Chromat und Bestimmung der Chromsäure mittelst Ferrosalz und Permanganat oder auf jodometrischem Wege, Fällung als Ferrocyanid, Pb_2FeCy_6, unter Verwendung von Uranylnitrat als Indicator bei der Tüpfelprobe oder durch Bestimmung des Ueberschusses an Kaliumferrocyanid mittelst Kaliumpermanganat.

[1]) Compt. rend. 122, 1539. — [2]) Ibid. 122, 32. — [3]) Compt. rend. 122, 322. — [4]) Chem. Ztg. 20, 381. — [5]) Gazz. chim. ital. 26 [1], 218. — [6]) Ibid. 26 [1], 327.

Von den zahlreichen beschriebenen Doppelverbindungen des Bleijodids mit Kaliumjodid soll nach Ch. H. Herty[1]) nur das Salz $KPbJ_3 \,.\, 2H_2O$ wirklich existiren.

A. Hutchinson und W. Pollard[2]) haben ihre Untersuchungen über Salze des vierwerthigen Bleies[3]) fortgesetzt und bringen zunächst nähere Angaben über das schon früher von ihnen erhaltene Bleitetracetat, $Pb(C_2H_3O_2)_4$. Dasselbe krystallisirt monoklin, hat ein spec. Gew. von 2,228 bei 16,9° und schmilzt bei 175°. Es gelang ihnen auch, das entsprechende Bleitetrapropionat, $Pb(C_3H_5O_2)_4$, Schmp. 132°, darzustellen. Bei der Molekulargewichtsbestimmung des Tetracetates nach Raoult's Methode wurde etwa 400, nach Beckmann nur 365 gefunden statt des aus der Formel berechneten Werthes 443. Die Verf. machen darauf aufmerksam, dafs das Verhältnifs der beiden Werthe 365/443 = 0,824 nahezu das gleiche ist, welches der von Beckmann für Natriumacetat in Eisessig gefundene Werth und der für dieses Salz berechnete zeigen, nämlich 69/82 = 0,841.

Hutchinson und Pollard haben auch die Darstellung von Bleidisulfid, PbS_2, versucht, es wurde bei den betr. Reactionen jedoch stets $PbS + S$ erhalten. Schliefslich geben die Genannten folgende Zusammenstellung der bis jetzt beschriebenen Salze des vierwerthigen Bleies nach den Arbeiten von Brauner, Classen und Zahorsky, Friedrich, Goebbels, Wells und ihren eigenen[4]):

PbF_4 ?	$4HF.PbF_4$;	$PbF_4.3KF.HF$
$PbCl_4$		M_2PbCl_6, $R_2.H_2PbCl_6$
—		$R_2.H_2PbBr_6$
—		$R_2.H_2PbJ_6$
$Pb(SO_4)_2$?		—
$Pb(HPO_4)_2$?		$Pb(HAsO_4)_2$
$Pb(C_2H_3O_2)_4$		$Pb(C_3H_5O_2)_4$.

In der allgemeinen Formel M_2PbCl_6 ist M_2 durch K_2, Rb_2, Cs_2 oder $(NH_4)_2$ zu ersetzen; in den Doppelsalzen $R_2.H_2PbCl_6$ tritt für R Ammoniak NH_3, Chinolin C_9NH_7, Pyridin C_5NH_5, Lutidin C_7NH_9 oder Picolin C_6NH_7 ein. Statt der einfacheren Formel $R_2H_2PbCl_6$ oder $(R.HCl)_2.PbCl_4$ fanden Classen und Zahorsky das Verhältnifs $5\,(R.HCl).2\,PbCl_4$ und in einem Falle $7\,(R.HCl).3\,PbCl_4$.

Zur Kenntnis der ja gleichfalls von vierwerthigem Blei sich ableitenden Metaplumbate, in denen jedoch das Blei säurebildend auftritt, liefert M. Höhnel[5]) einen weiteren Beitrag, indem es ihm gelang, aus dem im Vorjahre beschriebenen Calciummetaplumbat[6]), $CaPbO_3.4\,H_2O$, durch doppelte Umsetzung mit

[1]) Amer. Chem. Journ. **18**, 290. — [2]) Journ. Chem. Soc. **69**, 212. — [3]) Vergl. Jahrb. d. Chem. **3**, 97. — [4]) Ibid. **3**, 97; **4**, 121. — [5]) Arch. Pharm. **234**, 398. — [6]) Vergl. Jahrb. d. Chem. **5**, 91.

den betr. Acetaten die Metaplumbate $ZnPbO_3 . 2H_2O$, $CuPbO_3$ und $PbPbO_3$ zu erhalten; letzteres ist identisch mit dem schon länger bekannten Bleisesquioxyd, Pb_2O_3.

Familie V, Hauptgruppe: N, P, As, Sb, Bi.

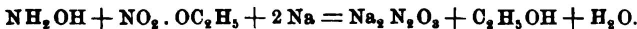
Die Arbeiten aus dem Gebiete der anorganischen Stickstoffverbindungen sind auch diesmal zahlreich und erstrecken sich zum Theil auf neue Themata.

Auf einen Vorschlag von H. Aufschläger[1]), den Stickstoff in organischen und gewissen anorganischen Salzen durch Glühen mit Schwefelleber und den Nachweis des entstandenen Rhodanids durch die Eisenreaction zu entdecken, sei hingewiesen, doch dürfte diese Methode gegenüber der Lassaigne'schen keine wesentlichen Vortheile bieten.

Die Bildung von Ammoniumamalgam erfolgt nach Versuchen von J. Proude und W. H. Wood[2]) nur unter Bedingungen, unter denen eine erhebliche Dissociation des Ammoniumsalzes in Ammoniumionen angenommen werden kann. Lobry de Bruyn[3]) macht weitere Mittheilungen über Eigenschaften und chemisches Verhalten des freien Hydrazins[4]). Hiernach sinkt der normale Siedepunkt von 113,5° (bei 761,5 mm) auf 56° bei 71 mm und steigt auf 134,6° bei 1490 mm. Der Schmelzpunkt ist 1,4°, das spec. Gew. bei 15° = 1,014. Im chemischen Verhalten tritt namentlich die Leichtigkeit, mit welcher Wasserstoff abgespalten wird, hervor; im Chlorgase tritt Entzündung ein, mit Brom, Jod, Schwefel und Phosphor entstehen die betreffenden Hydrüre.

Verbindungen des Hydroxylamins mit Jodwasserstoff haben R. W. Dunstan und E. Goulding[5]) dargestellt; dieselben entsprachen den Formeln $(NH_2OH)_2HJ$ und $(NH_2OH)_3HJ$, während die normale Verbindung $(NH_2OH)HJ$ nicht erhalten werden konnte.

Ein Nitrohydroxylamin, bezw. die entsprechende Natriumverbindung glaubt Angelo Angeli[6]) bei der Einwirkung von Salpetersäureäthylester auf salzsaures Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumalkoholat erhalten zu haben. Die Reaction verläuft muthmafslich nach folgender Gleichung:

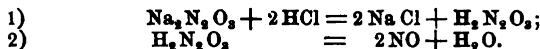


$$NH_2OH + NO_2 . OC_2H_5 + 2Na = Na_2N_2O_3 + C_2H_5OH + H_2O.$$

Als Constitutionsformel wird $N \begin{cases} NO_2 \\ ONa \\ Na \end{cases}$ oder auch $O \begin{cases} NONa \\ NONa \end{cases}$

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 314. — [2]) Proc. Chem. Soc. 1895, p. 236. — [3]) Rec. Pays-Bas 15, 174. — [4]) Jahrb. d. Chem. 5, 92. — [5]) Journ. Chem. Soc. 69, 839. — [6]) Chem.-Ztg. 20, 176.

angenommen. Die Natriumverbindung bildet ein weifses, leicht lösliches, krystallinisches Pulver, das durch Mineralsäuren und auch Essigsäure zersetzt wird, wobei in erster Linie das Nitrohydroxylamin, $H_2N_2O_3 = NH_2O(NO_2)$, entstehen soll, das sich dann weiter zersetzt:



$$1)\quad Na_2N_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2N_2O_3;$$
$$2)\quad H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O.$$

Hinsichtlich des Jodstickstoffs wurde F. D. Chattaway[1]) zu der Ansicht geführt, dafs derselbe nicht, wie meist angenommen, aus Jodsubstitutionsproducten des Ammoniaks besteht, sondern einfach ein Additionsproduct von Ammoniak und Jod von der Formel NH_3J_2 darstellt. Er stützt diese Ansicht u. a. auf die Beobachtung, dafs die Zersetzung des Jodstickstoffs stets auf 1 Mol. Ammoniak 2. At. freien Jods liefert, sowie dafs mehr als die Hälfte des angewandten Jods in Jodstickstoff übergeführt werden kann, was bei der Reaction $NH_3 + 4J = NHJ_2 + 2HJ$ nicht möglich wäre.

V. Thomas[2]) hat die Einwirkung von Stickstoffdioxyd in der Wärme auf die Halogenverbindungen von Metallen und Metalloiden zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Bei den bis jetzt untersuchten Wismuthverbindungen führt die Reaction in der Regel zur Bildung von Oxyhalogeniden oder Oxyden; bei gewöhnlicher Temperatur wurde auch eine Verbindung $BiCl_3 . NO_2$ erhalten.

J. B. Senderens[3]) hat seine Untersuchungen über die Einwirkung von Metallen auf neutrale Lösungen von Metallnitraten fortgesetzt[4]). In keinem der untersuchten Fälle erfolgte eine glatte Umsetzung im Sinne der Gleichung



$$(NO_3)_2R'' + M'' = (NO_3)_2M'' + R'',$$

sondern es traten stets Reductionsproducte der Salpetersäure, Nitrit, NO, N_2O, N und NH_3 auf.

Ueber Stickstoffsulfide liegen zwei Abhandlungen vor. Die eine bezieht sich auf den schon länger bekannten Schwefelstickstoff, N_2S_2, für welchen Rud. Schenck[5]) statt des bisher angenommenen Siedepunktes 160° einen solchen von 178° fand. Das Molekulargewicht des Körpers entspricht nach Schenck der Formel N_4S_4, die Constitutionsformel ist

$$\begin{array}{c} N\langle{}^{S}_{S}\rangle N \\ ||| \qquad ||| \\ N\langle{}^{S}_{S}\rangle N \end{array}.$$

Reductionsmittel führen

---

[1]) Chem. News **74**, 267. — [2]) Compt. rend. **122**, 611, 1060; **123**, 51. — [3]) Bull soc. chim. [3] **15**, 208. — [4]) Jahrb. d. Chem. **5**, 90. — [5]) Lieb. Ann. **290**, 171.

in Ammoniak und niedere Oxyde des Schwefels, sowie in Schwefelwasserstoff über.

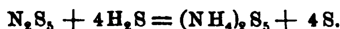
Die zweite Abhandlung lehrt das seither unbekannte, als Analogon der übrigen Pentasulfide dieser Gruppe hochinteressante Stickstoffpentasulfid, N_2S_5, kennen. W. Muthmann und A. Clever[1]) erhielten diesen Körper durch Erhitzen des vorgenannten Schwefelstickstoffs, N_4S_4, mit Schwefelkohlenstoff im Rohre im siedenden Wasserbade. Als Nebenproduct entsteht hierbei anscheinend ein amorphes Polyrhodan $(CNS)_x$ durch Polymerisation. Die Reaction verläuft wohl nach der Gleichung:



$$N_4S_4 + 2\,CS_2 = N_2S_5 + S + 2\,CNS.$$

Ueberhaupt entsteht das Pentasulfid sehr leicht als Zersetzungsproduct des Schwefelstickstoffs und seiner Derivate.

Das Stickstoffpentasulfid, N_2S_5, bildet eine tiefrothe, in dünner Schicht mit prachtvoll blutrother Farbe durchsichtige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,901 bei 18°; in niederer Temperatur erstarrt es zu jodähnlichen, grauen Blättern, die erst bei + 10 bis 11° schmelzen. Der Geruch ist intensiv, etwas an den des Jods erinnernd, doch mehr süfslich und die Schleimhäute ziemlich stark angreifend. In reinem Zustande zerfällt das Pentasulfid leicht in Schwefel und Schwefelstickstoff. Die alkoholische Lösung färbt sich mit alkoholischem Kali oder Natron intensiv violettroth, eine ebenso charakteristische wie empfindliche Reaction. Schwefelwasserstoff erzeugt in der alkoholischen Lösung Ammoniumpolysulfid:



$$N_2S_5 + 4\,H_2S = (NH_4)_2S_5 + 4\,S.$$

Magnesiumnitrid, Mg_3N_2, ist in seinem Verhalten gegen andere Körper mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Nach A. Smits[2]) führt die Einwirkung auf wasserfreie Metallchloride (von denen jene des Ni, Fe, Co, Cr, Ag, Cu, Pb und Hg zur Anwendung kamen) in der Wärme anscheinend in den meisten Fällen zur Bildung der entsprechenden Metallnitride. O. Emmerling[3]), der das Stickstoffmagnesium auf organische Körper einwirken lassen wollte, fand es vielen Stoffen, wie Alkohol, Aethyljodid oder Säurechloriden gegenüber indifferent. Dagegen erwies es sich gegen Anhydride organischer Säuren sehr reactionsfähig; aus Essigsäureanhydrid entstand Acetonitril, aus Benzoësäureanhydrid Benzonitril.

Die untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$, ist nunmehr auch in reinem Zustande erhalten worden. S. Tanatar[4]) beobachtete die Bildung des kaum löslichen Barytsalzes dieser Säure bei der Elektrolyse der gemischten Lösungen von Natriumnitrit und Baryum-

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 200. — 2) Rec. Pays-Bas 15, 135. — 3) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1635. — 4) Ibid. 29, 1039.

acetat an der Anode in Folge von Reductionsvorgängen. Die freie Säure läſst sich nach ihm ihrer Lösung durch Aether entziehen und dieser hinterlieſs beim Verdunsten gelbe ölige Tropfen, die auch bei — 19° noch nicht erstarrten. A. Hantzsch und L. Kaufmann[1]) dagegen erhielten die freie Säure durch Zersetzung des Silbersalzes mit ätherischer Salzsäure schlieſslich in fester Form in Gestalt weiſser, leicht löslicher Blättchen, die beim Reiben oder auch schon beim Liegen in trockenem Zustande selbst bei niederer Temperatur (6°) freiwillig explodiren. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab die Doppelformel $H_2N_2O_2$. Gegen Phenolphtaleïn verhält sich die Säure, deren Avidität etwa jener der Kohlensäure gleich kommt, neutral, sobald primäres Salz gebildet ist.

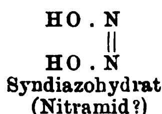
Das Ammoniumhyponitrit, $NH_4 . ON{=}NOH$, vom Schmp. 64 bis 65°, zerfällt schon spontan in Ammoniak, Stickoxydul und Wasser:



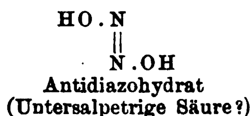
$$(NH_4)HN_2O_2 = NH_3 + N_2O + H_2O.$$

Auch der Benzylester, $(C_7H_7)_2N_2O_2$, wurde dargestellt.

Die muthmaſsliche Natur der Isomerie der untersalpetrigen Säure mit dem Nitramid von Thiele und Lachman[2]), $NO_2 . NH_2$, erörtert Hantzsch[3]) und hält eine Stereoisomerie im Sinne der Configurationsformeln



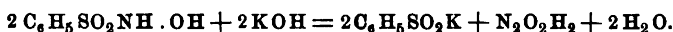
Syndiazohydrat
(Nitramid?)



Antidiazohydrat
(Untersalpetrige Säure?)

für wahrscheinlicher als eine Structurisomerie.

Als Nebenproduct hat O. Piloty[4]) die untersalpetrige Säure in relativ guter Ausbeute bei der Zersetzung von Benzsulfhydroxamsäure durch Alkali erhalten:



$$2\,C_6H_5SO_2NH . OH + 2\,KOH = 2\,C_6H_5SO_2K + N_2O_2H_2 + 2\,H_2O.$$

Ueber Phosphor und seine Verbindungen liegen zahlreiche Arbeiten vor. H. Arctowski[5]) fand, daſs der rothe Phosphor schon bei der Temperatur des siedenden Wassers nachweisbar flüchtig ist; A. Granger[6]) erhielt durch Einwirkung von Phosphordämpfen auf Metallchloride krystallisirte Phosphide der Metalle Cu, Fe, Ni, Co, Pt und ähnliche Verbindungen.

Die Formel des Phosphorsäureanhydrids ist auch nach Dampfdichtebestimmungen, die W. A. Tilden und R. E. Barnett[7])

---

[1]) Liebig's Ann. 292, 317. — [2]) Jahrb. d. Chem. 4, 105 u. 178. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 292, 340. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1560. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 225. — [6]) Compt. rend. 122, 322, 936, 1484; 123, 176, 1284. — [7]) Journ. Chem. Soc. 69, 154.

nach Victor Meyer's Methode ausführten, P_4O_{10}, jene der Metaphosphorsäure wohl $H_2P_2O_6$.

A. Besson[1]) stellte durch Einwirkung von Brom- oder Jodwasserstoff auf Phosphoroxychlorid und -sulfochlorid zahlreiche Substitutionsproducte dieser Körper dar. Aus Versuchen über das Fortschreiten der Umwandlung der Pyrophosphorsäure in wässeriger Lösung in Orthosäure schliefsen Berthelot und G. André[2]), dafs Gleichgewichtszustände vorkommen, in denen m-, o- und p-Säure gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind. Die quantitative Trennung der Pyro- von der Orthophosphorsäure gelingt leicht durch Fällung der Pyrophosphorsäure aus der stark essigsauren Lösung mittelst Magnesiumgemisch.

Unter Benutzung des von Friedel[3]) zur Darstellung von Thiohypophosphaten $M_4P_2S_6$ angegebenen Verfahrens erhielt L. Ferrand[4]) nunmehr auch Thiophosphite, M_3PS_3, und Thiopyrophosphate, $M_4P_2S_7$.

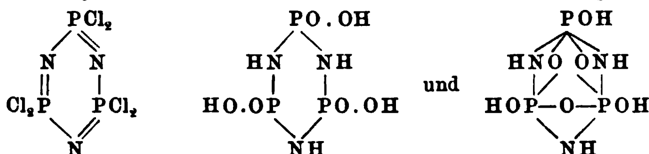
Die von Fr. Schwarz[5]) im Vorjahre entdeckte Triphosphorsäure, $H_5P_3O_{10}$, hat Mart. Stange[6]) genauer untersucht und kann die Angaben von Schwarz bestätigen; er stellte auch fest, dafs es sich hier um eine wirkliche chemische Verbindung und nicht etwa um blofse Doppelsalze aus Pyro- und Metaphosphat handelt:



$$M_5P_3O_{10} = M_4P_2O_7 + MPO_3.$$

Eine in diesem Verhältnifs hergestellte Lösung der Componenten zeigte andere Eigenschaften, als die Salze der Säure selbst. Von letzteren erhielt Stange die drei Typen $M'_5P_3O_{10}$, $M''_2NaP_3O_{10}$ und $M''Na_3P_3O_{10}$.

H. N. Stokes[7]) hat seine Untersuchungen über Chlorphosphorstickstoffe und die sich davon ableitenden Phosphiminsäuren fortgesetzt[8]). Für den Liebig'schen Chlorphosphorstickstoff $P_3N_3Cl_6$ und die ihm entsprechende Trimetaphosphiminsäure wird eine cyklische Constitution als wahrscheinlich angenommen:



Für die Annahme von zwei tautomeren Zuständen der Säure spricht die Existenz zweier wohl unterschiedener Formen des Hexasilbersalzes. Die Zersetzung des Tetraphosphorstick-

---

1) Compt. rend. 122, 814, 1057, 1200. — 2) Ibid. 123, 773 u. 776. — 3) Jahrb. d. Chem. 4, 108. — 4) Compt. rend. 122, 621 u. 886. — 5) Jahrb. d. Chem. 5, 95. — 6) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 444. — 7) Amer. Chem. Journ. 18, 629 u. 780. — 8) Vgl. Jahrb. d. Chem. 4, 109; 5, 95.

stoffchlorids, $P_4N_4Cl_4$, lieferte die Tetrametaphosphiminsäure, $P_4N_4O_8H_8 . 2H_2O$, von welcher drei Reihen von Salzen mit 2, 4 und 8 At. Metall erhalten wurden. Die Existenz zweier Octosilbersalze der Formel $P_4N_4O_8Ag_8$ spricht auch hier für die Annahme von zwei Isomeren der Säure.

Ueber Arsen liegen diesmal nur kurze Notizen analytischen Inhalts vor. Em. Szarvasy[1]) empfiehlt, zur quantitativen Bestimmung das Arsen als Sulfid auszufällen und dieses durch Erhitzen im Sauerstoffstrome im Glasrohre in Arsentrioxyd zu verwandeln, das dann jodometrisch bestimmt wird. R. Engel und J. Bernard[2]) lassen durch unterphosphorige Säure zu Arsen reduciren, dieses in alkalischer Lösung mit gemessener überschüssiger Jodlösung oxydiren und den Rest der letzteren zurücktitriren. Hierzu bemerkt A. Gautier[3]), dafs für sehr geringe Mengen nur die von ihm angegebene Methode der Wägung des Arsenspiegels brauchbar sei.

Beim Antimon ist hier nur eine Angabe von J. H. Long[4]) zu erwähnen, wonach Antimonzinnober (Trisulfid), Sb_2S_3, aus Brechweinsteinlösung und Thiosulfat rein erhalten wird; bei Wismuth ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung, nach welchem das Wismuth durch unterphosphorige Säure als Metallschwamm ausgefällt wird (W. Muthmann und F. Mawrow[5]).

Familie V, Nebengruppe: V, Nb, Ta.

Von Arbeiten aus dieser Gruppe ist zu erwähnen, dafs H. Moissan[6]) aus Vanadinpentoxyd und Zuckerkohle ein stark kohlehaltiges (bis 5 Proc.) Vanadinmetall erhielt, das weifs und von glänzendem Bruche ist und das spec. Gew. 5,8 zeigt. Erhitzt man länger, so entsteht ein Vanadincarbid, CV, vom spec. Gew. 5,36.

An der mafsanalytischen Bestimmung der Vanadinsäure durch Jod- oder Bromwasserstoff nach der Gleichung



$$V_2O_5 + 2HJ = V_2O_4 + H_2O + J_2$$

bringt Ph. E. Browning[7]) die kleine Abänderung an, dafs er nicht das frei gewordene Jod oder Brom bestimmt, sondern die reducirte Lösung wieder mit Jodlösung oxydirt.

Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Niobpentoxyd erhielten Delafontaine und C. E. Linebarger[8]) im Wesentlichen das Oxychlorid, $NbOCl_3$.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2900. — [2]) Compt. rend. 122, 390. — [3]) Ibid. 122, 426. — [4]) Amer. Chem. Journ. 18, 342. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 209. — [6]) Compt. rend. 122, 1297. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 113. — [8]) Amer. Chem. Journ. 18, 532.

Anhang: Complexe Säuren.

Von Arbeiten allgemeinerer Bedeutung ist zunächst eine Abhandlung von Arthur Rosenheim[1]) über die Leitfähigkeit und die Ueberführungszahlen der molybdän-oxalsauren Salze zu erwähnen. Die Constitution der genannten Verbindungen wird zu $\begin{matrix}COO\\ |\\ COO\end{matrix}>MoO<\begin{matrix}OR\\ OR\end{matrix}$, entsprechend jener der Wolframoxalate angenommen. Der Verf. erblickt darin eine Bestätigung seiner Auffassung von der Natur der complexen Säuren überhaupt, dafs nämlich die Bildung derselben insofern der Salzbildung entspricht, als der eine Säurerest dem anderen, stärker sauren gegenüber die Rolle der Basis spielt und dafs dann „beide zusammen vermöge ihrer sauren Eigenschaften mit der durch diese Vereinigung noch nicht abgesättigten Avidität stärkeren Basen gegenüber als Säure fungiren“. Dieser Grundgedanke findet sich auch in den Anschauungen von Friedheim und von Kehrmann[2]) andeutungsweise. Auch M. Sobolew[3]), der die Phosphor-Duodeci-Wolframsäure, $H_3PO_4 . 12 WoO_3 . 21 H_2O$, sowie Salze derselben einer krystallographischen und physikalisch-chemischen Untersuchung unterwarf, gelangt auf Grund derselben zu dem allgemeinen Schlusse, dafs die complexen Säuren als chemische Verbindungen, wenn auch von lockerem Zusammenhalte, anzusehen sind. So ist sowohl ihre elektrische Leitfähigkeit, als auch die Gefrierpunktsdepression bedeutend geringer als die ihrer Componenten. Dafs die chemischen Reactionen diejenigen der Componenten sind, läfst sich unschwer durch Annahme eines theilweisen Zerfalles bei der Auflösung erklären.

Von neuen Verbindungen aus dieser Classe sind die von P. Chrétien[4]) dargestellten complexen Salze der Jodsäure mit Phosphor-, Molybdän- und Wolframsäure zu nennen.

Familie VI, Hauptgruppe: O, S, Se, Te.

Ueber Sauerstoff und Ozon liegen Mittheilungen vorwiegend in analytischer Richtung vor. So gründet A. Kreider[5]) eine Methode zur Bestimmung von Sauerstoff in Luft oder Wasser auf die Thatsache, dafs beim Schütteln von Sauerstoff mit Stickoxyd und angesäuerter Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit gesetzt wird, das dann nach Zufügen von primärem Natriumcarbonat mit arseniger Säure titrirt werden kann. G. Romijn[6]) versetzt zur Bestimmung von Sauerstoff im Wasser mit einer

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 225. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 4, 113. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 16. — [4]) Compt. rend. 123, 178. — [5]) Sill. Amer. Journ. [4] II, p. 361. — [6]) Rec. Pays-Bas 15, 76.

Lösung von Manganchlorür und Jodkalium und macht dann alkalisch; nach der Absorption des Sauerstoffs wird mit Salzsäure angesäuert und das freie Jod titrirt.

Nach neuen sorgfältigen Untersuchungen von C. Engler und W. Wild[1]) bestehen die bei der Zerstörung des Ozons durch Lösungen bestimmter Substanzen auftretenden Nebel aus festen Zersetzungs- bezw. Oxydationsproducten des Desozonisators, die vermöge der ungemein geringen Bewegungsgeschwindigkeit der festen Theilchen im Inneren einer Gasblase der Absorption durch Waschflüssigkeiten entgehen. Schönbein hatte die Existenz eines besonderen „Antozons" angenommen, Meifsner ein „Atmizon", R. v. Helmholtz und F. Richarz freie Sauerstoffionen; C. Engler und O. Nasse betrachteten die Nebel als dampfförmiges Wasserstoffsuperoxyd, was in dieser Allgemeinheit also nicht mehr zutrifft.

Zur Trennung des Ozons von Wasserstoffsuperoxyd, sowie zum Nachweis des Ozons in der Atmosphäre bietet sich nach den Untersuchungen von C. Engler und W. Wild[2]) in der Chromsäure ein Mittel. Dieselbe zersetzt nämlich Wasserstoffsuperoxyd energisch, während Ozon unverändert durchgeht. Handelt es sich um den Nachweis gröfserer Mengen von Ozon, so bedient man sich zweckmäfsig eines mit einer concentrirten Lösung von Manganchlorür getränkten Papieres. Die beim Betupfen des entstandenen braunen Flecks mit Guajakharzlösung eintretende Blaufärbung läfst ihn leicht von einer Bräunung unterscheiden, die etwa durch einen Ammoniakgehalt der Luft entstanden sein könnte. Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure rufen keine Bräunung des Manganchlorürs hervor. Zum Nachweis des Ozons in der Atmosphäre dürfte es sich also empfehlen, erst das Wasserstoffsuperoxyd durch Chromsäure zu entfernen und dann mit Jodkalium u. dergl. auf Ozon zu prüfen.

Beim Schwefel ist zunächst wieder eine Arbeit über die schon so vielfach behandelte Frage des Molekulargewichtes dieses Elementes zu erwähnen. W. R. Orndorff und G. L. Terrasse[3]) fanden dasselbe bei den Siedepunkten der Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol, also bei Temperaturen die sämmtlich noch unter dem Schmelzpunkte des Schwefels liegen, der Formel S_9 entsprechend, bei den Siedepunkten von Metaxylol, Phenoläthyläther und Naphtalin und in diesen gelöst, also über dem Schmelzpunkte des Schwefels, jedoch $= S_8$. In Schwefelmonochlorid gelöst, zeigt der Schwefel das gleiche Molekulargewicht, wie als Dampf bei 860 bis 1700°, nämlich S_2. Die rhombische und die monokline Form zeigen hierbei das gleiche Verhalten.

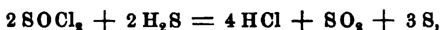
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1929. — [2]) Ibid. 29, 1940. — [3]) Amer. Chem. Journ. 18, 178.

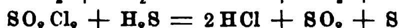
A. Mourlot[1]) hat die Sulfide des Pb, Sb, Zn und Cd durch Erhitzen im elektrischen Ofen krystallinisch erhalten.

Die Dissociation der concentrirten Schwefelsäure von 98,5 Proc. in Anhydrid und Wasser beginnt, wie L. Andrews[2]) aus seinen Versuchen folgert, bei ungefähr 67°, die Reduction der Schwefelsäure durch Kupfer unter Bildung von Schwefeldioxyd jedoch erst von 86° ab, also nicht eher, als bis die Säure schon freies Anhydrid enthält.

Von Thionylhalogenverbindungen hat A. Besson[3]) das Thionylbromid, $SOBr_2$, durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf siedendes Thionylchlorid als orangegelbe Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,61 und dem Siedepunkt 139° dargestellt; ferner erhielt er Thionylchlorobromid, SOClBr, als hellgelbe Flüssigkeit vom Siedepunkt 115° und dem spec. Gew. 2,31 bei 0°. Quecksilber entzieht dem Bromid das Brom, während die Reste SO sich in SO_2 und S umsetzen. Besson[4]) hat ferner das Thionylchlorid, $SOCl_2$, sowie das Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, auf Hydrüre von Nichtmetallen, so von S, Cl, Br, J und P, einwirken lassen. Im Allgemeinen wird hierbei Chlor abgespalten und tritt mit dem Wasserstoff des Hydrürs zu Salzsäure zusammen, während der Schwefel als SO_2, S oder in seltenen Fällen als Sulfid des im Hydrür neben Wasserstoff enthaltenen Elementes unter den Endproducten erscheint. So liefert trockener Schwefelwasserstoff in der Kälte:

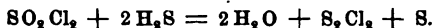


$$2\,SOCl_2 + 2\,H_2S = 4\,HCl + SO_2 + 3\,S,$$



$$SO_2Cl_2 + H_2S = 2\,HCl + SO_2 + S$$

und



$$SO_2Cl_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + S_2Cl_2 + S.$$

Das Natriumsalz der Amidosulfonsäure, $NH_2.SO_2.OH$, erhielten E. Divers und T. Haga[5]) durch Reduction von Kaliumnitrosulfat mittelst Natriumamalgam. Die von Sakurai[6]) bestimmte Leitfähigkeit läfst die Säure weit stärker erscheinen, als die schweflige Säure, es hat also der Eintritt der Amidogruppe für Wasserstoff die Avidität nicht heruntergedrückt. Die complicirte Zersetzung des Baryumsalzes in der Wärme liefert unter anderem neben Imidosulfonat auch Schwefelstickstoff. Die Verfasser stellten ferner einige Salze der Imidosulfonsäure $(NH)(SO_2OH)_2$ dar.

Ueber die Bildung der dunkelblauen Nitrosodisulfonsäure, $NO(SO_2.OH)_2$, hat P. Sabatier[7]) ausführlichere Versuche angestellt. Hiernach bildet sich dieselbe beim Behandeln nitroser Schwefelsäure oder einer Auflösung von Natriumnitrit in concen-

---

[1]) Compt. rend. 123, 54. — [2]) Amer. Chem. Journ. 18, 251. — [3]) Compt. rend. 122, 320. — [4]) Ibid. 123, 884. — [5]) Chem. News 74, 269. — [6]) Ibid. 74, 277. — [7]) Compt. rend. 122, 1479; 123, 255.

trirter Schwefelsäure mit zahlreichen Metallen, sowie reducirenden Metallsalzen und anorganischen oder auch organischen Stoffen. Die Salze der Säure lassen sich auch durch Einleiten von Stickoxyd in die Lösung eines Metallsulfates in Schwefelsäure erhalten.

Recht zahlreich sind in diesem Jahre die Arbeiten über Selen und Tellur vertreten. Wie A. W. Peirce [1]) mittheilt, ist die Existenz des von Berzelius als Ursache des fauligen Geruchs beim Verbrennen von Selen angesehenen Selenmonoxyds, SeO, nicht zu erweisen.

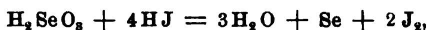
Eine gewichtsanalytische Bestimmung des Selens läfst sich nach Peirce [2]) in der Weise ausführen, dafs man Lösungen von seleniger Säure oder Selensäure, wie bei der jodometrischen Methode, durch Kaliumjodid und Salzsäure reducirt, den gröfsten Theil des Jods durch Erhitzen austreibt und das nunmehr in die schwarze Modification übergegangene Selen auf dem Asbestfilter sammelt und bei 100° trocknet.

Die jodometrische Bestimmung der selenigen Säure und Selensäure kann nach F. A. Gooch und A. W. Peirce [3]) auch nach folgender, stöchiometrisch recht interessanten, wenn auch nicht ganz einfachen Abänderung des gewöhnlichen Verfahrens geschehen. Die entsprechend concentrirte Lösung der selenigen Säure wird mit einer genau gewogenen, überschüssigen Menge von Kaliumjodid versetzt und eine Auflösung von Kaliumarseniat nebst Schwefelsäure zugegeben. Das dem Kaliumjodid gegenüber im Ueberschufs vorhandene Arseniat vermag nach der Gleichung



$$H_3AsO_4 + 2\,HJ = H_3AsO_3 + H_2O + J_2$$

aus ersterem eine ganz bestimmte Menge Jod in Freiheit zu setzen, das dann durch Kochen entfernt wird, während die entstandene arsenige Säure in der durch Bicarbonat alkalisch gemachten Lösung mit Jod titrirt werden kann. Selbstverständlich ist die hierzu verbrauchte Jodmenge genau gleich der bei der Reaction frei gewordenen. Ist nun neben Arsensäure eine leichter reducirbare Substanz zugegen, wie hier die selenige Säure, so wird zunächst diese mit Jodwasserstoff in Wechselwirkung treten:



$$H_2SeO_3 + 4\,HJ = 3\,H_2O + Se + 2\,J_2,$$

es wird also entsprechend weniger Jodwasserstoff zur Reduction der Arsensäure zur Verfügung stehen, mithin weniger arsenige Säure gebildet werden.

Die Differenz zwischen dem im zugegebenen Kaliumjodid enthaltenen Jod und dem zur Oxydation der arsenigen Säure wirklich verbrauchten ergiebt das bei der Reduction der selenigen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 121. — [2]) Ibid. 12, 409 — [3]) Ibid. 11, 249.

Säure frei gewordene Jod, aus welchem diese letztere mittelst der Beziehung



$$4\,J = H_2SeO_3 = SeO_2$$

berechnet wird. Soll Selensäure nach dieser Methode titrirt werden, so empfiehlt es sich, dieselbe zunächst durch Erhitzen mit Kaliumbromid und Schwefelsäure zu seleniger Säure zu reduciren und dann wie oben zu verfahren.

Die Trennung des Selens vom Tellur haben F. A. Gooch und A. W. Peirce[1]) in der Weise erreicht, dafs sie die betreffenden Dioxyde mit Phosphorsäure und Kaliumbromid zum Sieden erhitzten, wobei das Selen, sobald die Lösung eine gewisse Concentration erreicht hat, als Tetrabromid übergeht, während die Tellurverbindung zurückbleibt. Das in Wasser aufgefangene Selentetrabromid setzt sich zu Selendioxyd um, das dann seinerseits durch Erhitzen mit Kaliumjodid und Salzsäure jodometrisch bestimmt wird.

Neue Verbindungen des Selens mit Phosphor haben W. Muthmann und A. Clever[2]) erhalten, indem sie, analog wie im Vorjahre bei den Arsensäuren[3]), nun in den Phosphorsäuren den Sauerstoff ganz oder zum Theil durch Selen ersetzten. Durch Eintragen von Phosphortriselenid, P_2Se_3, in abgekühlte Kalilauge wurde nach Einstellen der Lösung in eine Kältemischung Kaliumtriselenophosphit, $K_2HPSe_3 . 2^1/_2 H_2O$, in stark glänzenden, sehr schwach grünlichen Krystallen erhalten. Aus dem Triselenid und Kaliumsulfid entsteht Kaliumsulfoselenophosphit, $2K_2S . P_2Se_3 . 5H_2O$, mit Natronlauge Natriumoxyselenophosphat, $Na_3PSe_3O . 10H_2O$. Das Pentaselenid, P_2Se_5, giebt mit Kalilauge das gleiche Triselenophosphit wie das Triselenid neben viel Selenkalium. Alle diese Verbindungen beginnen schon an feuchter Luft sich zu zersetzen unter Entwickelung von Selenwasserstoff.

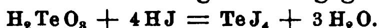
Zur Chemie des Tellurs ist eine Mittheilung von M. Chikashigé[4]) zu erwähnen, wonach er das Atomgewicht des Tellurs durch Analyse von Tellurtetrabromid, das aus japanischem Material dargestellt war, zu 127,61 fand, also sehr nahe gleich den von Staudenmaier und von Brauner gefundenen Werthen 127,6 und 127,7[5]). Es spricht dies abermals für die Einheitlichkeit unseres heutigen Tellurs, bestätigt also zugleich die bereits früher erörterte Schwierigkeit, dem Tellur seinen Platz im periodischen Systeme anzuweisen.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Tellurs wird von F. A. Gooch und W. C. Morgan[6]) auf die schon von Berzelius

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 118. — [2]) Ibid. 13, 191. — [3]) Jahrb. d. Chem. 5, 96. — [4]) Journ. Chem. Soc. 68, 881. — [5]) Jahrb. d. Chem. 5, 105. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 169.

erwähnte Fällung des Tellurs als Tetrajodid bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf tellurige Säure gegründet:



$$H_2TeO_3 + 4HJ = TeJ_4 + 3H_2O.$$

Die stark schwefelsaure Lösung der tellurigen Säure wird mit Kaliumjodid versetzt, bis die Ausfällung des dunkelbraunen Tetrajodids beendigt ist und aus dem Verbrauch an KJ auf Grund obiger Gleichung das Tellur berechnet.

Familie VI, Nebengruppe: Cr, Mo, W, U.

Unter den Arbeiten des verflossenen Jahres ist die Chemie dieser Gruppe relativ stark vertreten.

Die Zahl der Chromoverbindungen, in denen dieses Metall als zweiwerthiges basisches Element auftritt, ist von G. Baugé[1]) durch Darstellung eines Ammoniumchromocarbonates, $CrCO_3 . (NH_4)_2CO_3 . H_2O$, vermehrt worden; man gewinnt dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure in eine ammoniakalische Lösung von Chromoacetat als gelbes krystallinisches Salz.

Auch über die Chromi- oder Chromoxydverbindungen ist wieder mehrfach gearbeitet worden. A. Speransky[2]) hat nunmehr das einfache Chromirhodanid, $Cr(CNS)_3$, als grüne, amorphe, zerfliefsliche Substanz erhalten und die Formel auf kryoskopischem Wege bestätigt. Die frisch bereitete wässerige Lösung giebt weder mit Silbernitrat, noch mit Ammoniak oder Ammoniumsulfid Niederschläge.

Wie im Vorjahre Calciumchromit[3]), hat E. Dufau[4]) nunmehr das entsprechende Magnesiumchromit, $MgO . Cr_2O_3 = MgCr_2O_4$, durch Zusammenschmelzen der Componenten im elektrischen Ofen in dunkelgrünen Krystallen erhalten; ebenso ein Baryumtetrachromit, $BaO . 4 Cr_2O_3$ [5]).

Beim Erhitzen wässeriger Lösungen von Chromalaun bildet sich nach den Untersuchungen von Marg. D. Dougal[6]) neben freier Schwefelsäure eine colloidale Chromylschwefelsäure, für welche die Formel $[Cr_4O(SO_4)_4]SO_4$ angenommen wird. Einfacher läfst sich die Verbindung doch wohl als ein basisches anhydrisches Chromisulfat, $Cr_4O(SO_4)_5 = Cr_2(SO_4)_3 . Cr_2O(SO_4)_2$, auffassen.

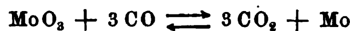
Eine neue Säure, das Sulfochromihydrat, beschreibt A. Recoura[7]). Beim Erhitzen von Chromisulfat mit Schwefelsäure entstehen zunächst Chromipolyschwefelsäuren der allgemeinen Formel $Cr_2(SO_4)_3 . x H_2SO_4$, worin $x = 4$, 5 oder 6 sein kann. Die Chromtetraschwefelsäure, $Cr_2(SO_4)_3 . 4 H_2SO_4$, soll

[1]) Compt. rend. 122, 474. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1896 [1], S. 329. Vgl. Jahrb. d. Chem. 5, 106. — [3]) Jahrb. d. Chem. 5, 106. — [4]) Compt. rend. 123, 886. — [5]) Ibid. 122, 1125. — [6]) London Chem. Soc. 5, 11. 96. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 15, 315.

nun beim Erhitzen auf 140 bis 150° unter Verlust von 3 Mol. Schwefelsäure in die oben genannte neue Säure übergehen. Dieselbe bildet ein graues Pulver, das sich als sehr starke Säure verhält, alle Sulfate zersetzt und durch Säuren aus seiner Lösung wieder gelatinös gefällt wird. Als Constitutionsformel seiner Säure nimmt Recoura $(SO_3)_4Cr_2O_2(OH)_2$ an und betrachtet dieselbe als isomer mit der Chromischwefelsäure, $Cr_2(SO_4)_3 . H_2SO_4$.

Ueber die Darstellung von Kaliumpyrochromat auf elektrochemischem Wege unter Verwendung von Ferrochrom als Anode in einem Bade von Kalilauge berichtet Rich. Lorenz[1]).

Ueber Darstellung und Eigenschaften des metallischen Molybdäns liegen mehrere Mittheilungen vor. Als bestes Verfahren zur Gewinnung von reinem Molybdän in etwas gröfserem Mafsstabe erscheint nach A. Vandenberghe[2]) immer noch die alte Methode der Reduction des Trioxyds durch Wasserstoff im Porcellanschiffchen und Entfernung des geringen Siliciumgehaltes durch successives Waschen mit Flufssäure, Salzsäure und Wasser. Eine chemische Bindung oder auch Adsorption von Wasserstoff oder von Stickstoff durch das Molybdän findet nach Vandenberghe[3]) selbst bei hoher Temperatur nicht statt, wohl aber oxydirt Kohlendioxyd zu Oxyden des Molybdäns unter Bildung von Kohlenoxyd, was zusammen mit der Beobachtung von Muthmann, dafs Kohlenoxyd Molybdänsäureanhydrid reducirt, die umkehrbare Reaction



$$MoO_3 + 3\,CO \rightleftharpoons 3\,CO_2 + Mo$$

ergiebt.

Auch durch einfaches Erhitzen von Molybdänglanz im elektrischen Ofen kann nach Guichard[4]) Molybdänmetall erhalten werden, das jedoch dann nicht unerhebliche Mengen von Kohlenstoff aufnimmt. Ein so dargestelltes Metall hatte die Zusammensetzung Mo 91,0, Fe 2,0, C 7,0 Proc.

In einer lockeren, weit reactionsfähigeren und sogar pyrophorischen Form wird das Molybdän durch Abscheidung aus seinen Amalgamen gewonnen. Unterwirft man eine salzsaure Lösung von Molybdänsäure unter Anwendung von Quecksilber als Kathode der Elektrolyse, so erhält man ein festes Amalgam, das nach J. Férée[5]) die Zusammensetzung $MoHg_9$ hat; wird dasselbe aber einem Druck von einigen Hundert Atmosphären unterworfen, so tritt Quecksilber aus und es bleibt das Amalgam $MoHg_2$ zurück, das bei erneuter Anwendung von Druck in Mo_2Hg_3 übergeht. Beim Erhitzen im Vacuum liefern diese Amalgame die erwähnte chemisch activere Modification des Molybdäns, die beim

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 396; vgl. auch unter „Mangan". — [2]) Ibid. 11, 385. — [3]) Ibid. 11, 397. — [4]) Compt rend. 122, 1270. — [5]) Ibid. 122, 733.

Erhitzen Kohlenoxyd reducirt, in schwefliger Säure freiwillig unter Bildung von Molybdänsulfid erglüht und in Stickstoffdioxyd sich sogar bis zur Weifsgluth erhitzt, wobei Oxyde und ein Nitrid des Molybdäns entstehen.

Ein Molybdänjodür, MoJ_2, hat Guichard[1]) durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Molybdänpentachlorid als braunes, amorphes Pulver vom spec. Gew. 4,3 erhalten.

Zur jodometrischen Bestimmung der Molybdänsäure hatten Friedheim und Euler[2]) das ursprüngliche Verfahren von Mauro und Danesi dahin abgeändert, dafs das in Freiheit gesetzte Jod abdestillirt und in der Vorlage bestimmt wurde. F. A. Gooch und Ch. Fairbanks[3]) bringen nun eine weitere Modification insofern an, als sie das Jod im offenen Kolben wegkochen lassen und die zurückbleibende reducirte Lösung, nach Zusatz von Natriumbicarbonat bis zur alkalischen Reaction, mit einem Ueberschufs von titrirter Jodlösung wieder oxydiren und den Rest der letzteren mit arseniger Säure zurückmessen. Es wird also nicht das bei der Reduction



$$2\,MoO_3 + 2\,HJ = Mo_2O_5 + H_2O + J_2$$

entstehende freie Jod, sondern das zur Umkehrung des Vorganges in



$$Mo_2O_5 + J_2 + H_2O = 2\,MoO_3 + 2\,HJ$$

erforderliche Jod bestimmt. Die mannigfachen zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln lassen den Einwand von C. Friedheim[4]), dafs das Verfahren dem seinigen gegenüber keine Verbesserung bedeute, als sehr gerechtfertigt erscheinen; insbesondere gilt dies auch für die Fälle, in denen gleichzeitig die Basen in der Lösung bestimmt werden sollen.

Eine neue Persulfomolybdänsäure hat K. A. Hofmann[5]) dargestellt. Dieselbe hat die Zusammensetzung MoS_6H und ist demnach als Hexasulfomolybdänsäure zu bezeichnen. Das Ammoniumhexasulfomolybdat, $MoS_6(NH_4).H_2O$, entsteht beim Zusammenbringen einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniummolybdat mit Ammoniumpolysulfid als schwarzes Salz; Behandeln mit Salzsäure liefert die freie Säure in gleichfalls schwarzen Nadeln. Auch die Salze des K, Cs und Tl mit der neuen Säure wurden dargestellt. Die Constitution der Säure kann nach Hofmann, wenn man in ihr das Molybdän siebenwerthig, wie in der Uebermolybdänsäure, $HMoO_4$, annimmt, aufgefafst werden als $S_3Mo^{VII}.S.S.SH$. Behandlung mit Kaliumhydrosulfid

---

1) Compt. rend. 123, 821. — 2) Jahrb. d. Chem. 5, 108. — 3) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 101. — 4) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2981. — 5) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 55.

liefert das gewöhnliche Persulfomolybdat, MoS_5K, welcher Formel gegenüber der Krüfs'schen, MoS_5KH, der Vorzug gegeben wird.

K. A. Hofmann hat in Gemeinschaft mit K. von der Heide[1]) eine Anzahl Verbindungen niederer Oxyde und Sulfide des Molybdäns mit Ammoniak und mit Cyankalium dargestellt von zum Theil recht complicirter Zusammensetzung. So wurden erhalten ein Molybdäniammoniummolybdat der Formel:


$4 MoO_3 . MoO_2 . 2 NH_3 . 7 H_2O$, dunkelroth;

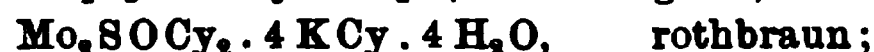
ferner


$MoO_2 . 4 KCy . NH_2OH . H_2O$, violett;


$MoO_2 . 4 KCy . 10 H_2O$, roth;

sodann, ausgehend vom Molybdändisulfid:


$Mo_2S_3 . 6 KCy . 5 H_2O$, grün;


$Mo_2SOCy_2 . 4 KCy . 4 H_2O$, rothbraun;


$Mo_2S_4Cy_3 . 5 KCy . 7 H_2O$, schwarzgrün.

Alle diese Molybdäncyankaliumverbindungen enthalten das Molybdän in niederer, dem Dioxyd und Sesquioxyd entsprechender Valenzstufe, während solche mit sechswerthigem Molybdän, wie das von Péchard[2]) beschriebene $MoO_2Cy_2 . 2 KCy$, nicht erhalten werden konnten. Die grofse Beständigkeit der meisten dieser Körper gegen Basen und verdünnte Säuren scheint auf eine festere Molekularverbindung in denselben im Sinne der Werner'schen Theorie[3]) hinzudeuten; am einfachsten liegt der Fall bei der Verbindung $MoO_2 . 4 KCy$, wo die sechs Coordinationsstellen des Mo-Atoms durch 2 Atome O und 4 Moleküle KCy besetzt erscheinen.

Ungewöhnlich zahlreich sind diesmal die auf Chemie des Wolframs bezüglichen Mittheilungen.

Die Arbeiten von Edgar F. Smith, M. Pennington und E. Desi[4]), durch welche für das Atomgewicht des Wolframs der Werth W = 184,70 bis 184,92 (O = 16) gefunden wurde, waren für R. Schneider[5]) die Veranlassung, seine früheren Versuche mit dem damals verwendeten, auch neuerdings molybdänfrei befundenen Wolfram wieder aufzunehmen. Das Ergebniss war sehr nahe das alte, indem durch Reduction des Trioxyds W = 184,03, durch Oxydation des Metalles W = 183,99, also im Mittel W = 184,01 gegenüber dem Werthe W = 184,12 von 1850 gefunden wurde. Bei den in den einzelnen Versuchen zur Anwendung gelangten relativ bedeutenden Substanzmengen von 1,5 bis zu 6 g glaubt Schneider, dafs nennenswerthe Versuchsfehler in seinen Bestimmungen nicht enthalten sind.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 277. — [2]) Jahrb. d. Chem. 4, 120. — [3]) Ibid. 3, 106 ff. — [4]) Ibid. 5, 108. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 53, 288.

Reines Wolframmetall erhielt H. Moissan [1]) durch Erhitzen von Wolframsäure mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen. Das specifische Gewicht betrug 18,7; es ist schmiedbar und ritzt Glas nicht. Verwendet man einen Ueberschufs an Kohle, so entsteht ein graues Carbid von der Formel CW_2.

Zur analytischen Chemie des Wolframs liegen zwei Mittheilungen von E. Defacqz [2]) vor, wonach die empfindlichste Reaction auf Wolframsäure die durch Phenol hervorgerufene Rothfärbung und die durch Hydrochinon bewirkte Violettfärbung sind. Diese Reactionen sollen die bekannte, auf der durch nascirenden Wasserstoff hervorgerufenen Blaufärbung beruhende, um das 400- bis 500fache an Empfindlichkeit übertreffen. Zur Trennung des Wolframs vom Titan verwendet der gleiche Autor das Schmelzen mit Pottasche und Salpeter; aus der Schmelze zieht Wasser nur das Wolframat aus, während die Titansäure zurückbleibt.

Graham hat früher eine Vorschrift zur Darstellung löslicher, colloidaler Wolframsäure gegeben; nach Versuchen von A. Sabanejew [3]) enthält aber die Lösung nicht die freie Säure, sondern ein amorphes Natriummetawolframat, $Na_2O.4WO_3 + aq.$, das sich aus dem normalen Salze nach der Gleichung:



$$4\,(Na_2O.WO_3) + 6\,HCl = Na_2O.4\,WO_3 + 6\,NaCl + 3\,H_2O$$

gebildet hat und beim Erhitzen mit Wasser auf 130 bis 150° wieder in das gewöhnliche krystallisirte Salz übergeht.

Eine Anzahl von Parawolframaten, die neben Kalium oder Natrium noch Ammonium enthalten, hat L. A. Hallopeau [4]) beschrieben. Dieselben wurden zum gröfseren Theile schon früher dargestellt, neu soll das Salz $24\,WO_3.5\,(NH_4)_2O.5\,K_2O.22\,H_2O$ sein.

Der gleiche Autor [5]) hat durch Eintragen von frisch gefälltem Zirkonhydroxyd in Lösungen von Parawolframaten der Alkalien Salze der allgemeinen Formel $10\,WO_3.x\,ZrO_2.y\,M_2O + n\,H_2O$ dargestellt, worin $x = 1$ oder 2, $y = 3$ oder 4 ist und n zwischen 14 und 20 liegen kann.

In ähnlicher Weise erhielt er [6]) ein Kaliumantimonwolframat der Formel $4\,WO_3.3\,Sb_2O_5.3\,K_2O + 16\,H_2O$ oder $2\,WO_3.3\,KSbO_3.8\,H_2O$. Die entsprechende Antimonwolframsäure, $4\,WO_3.3\,Sb_2O_5.3\,H_2O + 8\,H_2O$, aus dem Silbersalze durch Salzsäure abgeschieden, bildet eine glasige Masse.

Wolframhexabromid, WBr_6, stellten H. A. Schaffer und Edgar F. Smith [7]) durch Ueberleiten von Bromdämpfen über

[1]) Compt. rend. 123, 13. — [2]) Ibid. 123, 308 u. 823. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 231, Ref. — [4]) Compt. rend. 123, 180. — [5]) Ibid. 122, 1419. — [6]) Ibid. 123, 1065. — [7]) Amer. Chem. Journ. 18, 1098.

erwärmtes Wolfram in Stickstoffatmosphäre dar; dasselbe bildet blauschwarze Nadeln.

Ueber Uran liegt eine kritische Abhandlung von H. Moissan[1]) vor, welche die Darstellung von reinem Uranmetall bespricht. Am bequemsten erscheint die Gewinnung durch Glühen des Oxydes mit Kohle im elektrischen Ofen, doch liefert auch die Zerlegung des Urantetrachlorid-Chlornatriums, $UCl_4 . 2 NaCl$, mit metallischem Natrium, sowie die Elektrolyse des genannten Salzes gute Ausbeuten. Das reine Uran ist weifs und in vielen Stücken dem Eisen ähnlich. In feinpulverigem Zustande zersetzt es Wasser schon in der Kälte, mit dem Stickstoff verbindet es sich leicht und enthält daher stets solchen, wenn bei der Darstellung nicht für Ausschlufs der Luft Sorge getragen wurde. Chesneau[2]) macht in einer Notiz darauf aufmerksam, dafs die an Uranmetall durch Schlag erzeugten Funken die Fähigkeit haben, Leuchtgas, sowie leicht brennbare Flüssigkeiten zu entzünden.

Familie VII, Nebengruppe: Mn.

Wenn man von dem schon beim Kohlenstoff (S. 80) erwähnten Mangancarbid, CMn_3, absieht, so betreffen alle aus der Chemie dieses Elementes noch zu erwähnenden Arbeiten die Uebermangansäure, bezw. das Kaliumpermanganat.

Die elektrochemische Darstellung von Kaliumpermanganat gelingt, wie Rich. Lorenz[3]) zeigt, leicht in der Weise, dafs man Alkalihydroxydlösungen der Elektrolyse unterwirft unter Anwendung von metallischem Mangan oder gewissen Manganlegirungen als Anode. Das Mangan geht hierbei direct als Permangansäureion MnO_4 in Lösung. Auch Ferromangan kann unbedenklich verwendet werden, da das Eisen sich in der alkalischen Lösung als Hydroxyd abscheidet.

Mit der Zersetzung der Uebermangansäure beschäftigt sich eine Reihe von Arbeiten. Das bei der Einwirkung von mäfsig verdünnter Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat entstehende, aus Kaliumjodid Jod frei machende gasförmige Product ist nach Colin C. Frye[4]) Ozon. Die Reduction der Uebermangansäure oder ihres Kaliumsalzes durch Mangansuperoxyd haben H. N. Morse, A. J. Hopkins und M. S. Walker[5]) näher untersucht. In beiden Fällen erfolgt eine Reduction in dem Sinne, dafs drei Fünftel des activen Sauerstoffs der Uebermangansäure in Freiheit gesetzt werden:



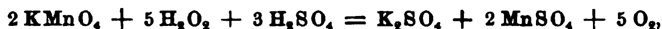
$$2 HMnO_4 = H_2O + 2 MnO_2 + 3 O.$$

[1]) Compt. rend. 122, 1088. — [2]) Ibid. 122, 471. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 393. — [4]) Chem. News 73, 122. — [5]) Amer. Chem. Journn. 18, 401.

Das entstandene Mangandioxyd verliert, sobald alle Permangansäure reducirt ist, einen Theil seines Sauerstoffs, nimmt ihn aber in Berührung mit derselben wieder auf. Hiernach erscheint die Wirkungsweise des Mangansuperoxyds als eine „katalytische", indem es Sauerstoff abgiebt und ihn wieder auf Kosten des Permanganats ersetzt; es spielt also die Rolle des Sauerstoffüberträgers im umgekehrten Sinne wie das Stickoxyd im Schwefelsäureprocefs.

Eine merkwürdige Beobachtung machten Victor Meyer und M. v. Recklinghausen[1]) gelegentlich ihrer ausgedehnten Untersuchung über langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Zunächst wurde festgestellt, dafs beim Schütteln einer angesäuerten Kaliumpermanganatlösung mit Luft oder Kohlensäure eine geringe Menge von Sauerstoff abgegeben wird. Schüttelt man aber mit Wasserstoff an Stelle der genannten Gase, so steigt die Menge des frei werdenden Sauerstoffs auf etwa das Zehnfache, während beim Schütteln mit Sauerstoff so gut wie keine Sauerstoffabgabe erfolgt. Eine befriedigende Erklärung dieser Thatsachen läfst sich zur Zeit noch nicht geben, um so mehr, als weitere Versuche von Victor Meyer und H. Hirtz[2]) gezeigt haben, dafs der auftretende Sauerstoff weder ozonhaltig ist, noch auch durch Einwirkung des gebildeten Mangandioxyds auf Uebermangansäure entstanden sein kann. Auch ist die freiwillige Zersetzung der sauren Kaliumpermanganatlösung keine umkehrbare Reaction.

Zu den zahlreichen vorhandenen Methoden der Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen haben H. N. Morse und A. D. Chambers[3]) eine neue gefügt. Sie gründet sich auf folgende Ueberlegung. Beim Zusammenbringen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsuperoxyd tritt bekanntlich folgende Reaction ein:



$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,O_2,$$

es werden also von der ursprünglich zugegebenen Schwefelsäure je 3 Mol. durch 2 Mol. Permanganat gebunden und ihre Acidität vernichtet. Verwendet man eine neutrale Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, wie sie Verfasser durch Schütteln der käuflichen Lösung mit geglühtem Zinkoxyd und Filtriren durch Asbest erhielten, und eine genau gemessene Menge Schwefelsäure von bekanntem Gehalte, so läfst sich durch Zurücktitriren des nach der Reaction noch vorhandenen Säureüberschusses die Menge der gebundenen Säure und aus dieser der Gehalt der Permanganatlösung leicht berechnen. Umgekehrt kann man natürlich auch, von einer Permanganatlösung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2549. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2828. — [3]) Amer. Chem. Journ. 18, 236.

von bestimmtem Gehalte ausgehend, die Stärke einer gegebenen Lösung von Schwefelsäure bestimmen. So hübsch der stöchiometrische Grundgedanke des Verfahrens auch ist, so dürfte dasselbe doch beim Vorhandensein so mancher einfacheren Methoden sich kaum einbürgern.

Familie VII, Hauptgruppe: F, Cl, Br, J.

Diese wichtige Gruppe ist unter den Arbeiten des Berichtsjahres verhältnifsmäfsig schwach vertreten. Ueber Fluor liegt Neues nicht vor, auch über Chlorverbindungen nur wenige Mittheilungen.

Zur Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch giebt J. M. Pickel[1]) einen Apparat an, in welchem der bekannte Uebelstand, dafs die Menge des Chlors zu gering ausfällt, dadurch vermieden wird, dafs man nur eine relativ kleine Menge des Elektrolyten anwendet und nicht das Chlor selbst, sondern das durch dasselbe verdrängte Luftquantum unter Anwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit mifst.

Die Wechselwirkung zwischen unterchloriger Säure und Kobaltchlorür, bezw. Manganchlorür haben Euthyme und B. Klimenko[2]) in der Richtung näher studirt, dafs sie die Mengen von Kobaltoxyd und Mangansuperoxyd ermittelten, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen entstehen.

Bei Darstellung von Ueberchlorsäure für analytische Zwecke[3]) ist nach D. A. Kreider und J. E. Breckenridge[4]) eine Destillation der Säure unerläfslich und bei stark vermindertem Druck auch gefahrlos auszuführen.

Die mafsanalytische Bestimmung von Gemengen von Chlorid, Hypochlorit und Chlorat, bezw. Chlorid, Chlorat und Perchlorat unter Anwendung bekannter Methoden beschreibt Ad. Carnot[5]).

Zur Darstellung von Bromwasserstoff empfehlen J. H. Kastle und J. H. Bullock[6]) die Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Naphtalin in o-Xylol oder Kerosin (statt des schon früher angewendeten Anthracens); zur Gewinnung von gasförmigem Jodwasserstoff wird Erhitzen von gepulvertem Kolophonium mit seinem gleichen Volumen Jod und weifsem Sande empfohlen.

Auf eine Abhandlung von R. S. Norris und F. G. Cottrell[7]) über die Einwirkung von farblosem flüssigem Jodwasser-

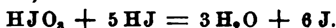
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1942. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 478. — [3]) Jahrb. d. Chem. 5, 110. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 166. — [5]) Compt. rend. 122, 449 u. 452. — [6]) Amer. Chem. Journ. 18, 105. — [7]) Ibid. 18, 96.

stoff auf Metalle, Oxyde, Schwefel und einige andere Stoffe kann hier nur hingewiesen werden.

Zur Entdeckung kleiner Mengen von Jod neben Chlor und Brom verwendet E. Ludwig[1]) zum Freimachen des Jods Aldehyde, die an der Luft Sauerstoff aufgenommen haben. Die Reaction soll empfindlicher sein als diejenige mit Kaliumnitrit und jener mit Wasserstoffsuperoxyd gleich kommen. Der Verfasser neigt der Ansicht zu, dafs es sich hier nicht um Ozon, sondern um sauerstoffreiche „oxygenige" Derivate der Aldehyde handelt.

Eine mafsanalytische Bestimmung löslicher Jodide gründet E. Riegler[2]) auf die bekannte Reaction



$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 6\,J.$$

Das frei gewordene Jod wird mittelst Petroleumäther im Scheidetrichter ausgeschüttelt, jedoch nicht direct bestimmt, sondern in der wässerigen Flüssigkeit der Ueberschufs der zugesetzten Jodsäure ermittelt durch Zurücktitriren mit Natriumthiosulfat. Zur Titerstellung des Natriumthiosulfats benutzt der Verfasser umgekehrt Jodsäure.

Das Verhalten der Halogenwasserstoffe bei niedrigen Temperaturen hat Th. Estreicher[3]) untersucht und mittelst eines mit Helium gefüllten Gasthermometers folgende Constanten ermittelt:

	Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff
Schmelzpunkt	— 111,1°	— 87,9°	— 50,8°
Erstarrungspunkt	—	— 88,5°	—
Siedepunkt	— 83,7°	— 64,9°	— 34,14°
„ beim Druck	745,2 mm	738,2 mm	730,4 mm
Krit. Temperatur	—	91,3°	150,7°

Versuche über den Ersatz des Chlors in den Chloriden der Nichtmetalle und Metalloide durch Brom und Jod ergaben H. L. Snape[4]), dafs Schwefelmonochlorid und Arsentrichlorid durch Kaliumbromid im Rohre theilweise in Bromide umgewandelt werden, nicht aber CCl_4 und PCl_3. Durch Kaliumjodid dagegen werden PCl_3 und $SbCl_3$ leicht in die Jodide übergeführt, CCl_4 und $SiCl_4$ jedoch nur zum Theil.

Familie VIII: Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt.

Beim Eisen liegt eine Anzahl von Untersuchungen vor, die zum Theil eine Fortsetzung früherer Arbeiten bilden.

So haben U. Antony und G. Gigli[5]) ihre Untersuchung über die hydrolytische Zersetzung von Ferrisalzen[6]) weiter

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1454. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 305 u. 308. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20. 605. — [4]) Chem. News 74, 27. — [5]) Gazz. chim. ital. 26 (1), 293; vergl. auch Chem.-Ztg. 1896, Repert. S. 149. — [6]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 5, 113; ferner diesen Jahrgang, Cap. Physikal. Chemie, S. 54 f.

ausgedehnt, indem sie auch das Nitrat und Sulfat in dieselbe hereinzogen. Es ergab sich, dafs die Hydrolyse eine vollständige ist, wenn auf die betreffenden Säurereste (Ionen) folgende Mengen Wasser kommen:

Auf das Ion Chlor	6 480 000	Thle. Wasser,
„ „ „ NO_3	6 430 000	„ „
„ „ „ $\frac{SO_4}{2}$	3 980 000	„ „

mithin besteht das Verhältnifs

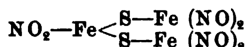
$$Cl : NO_3 : \frac{SO_4}{2} = 1 : 0{,}99 : 0{,}61.$$

also nahezu die gleiche Beziehung, welche die Ostwald'schen Affinitätszahlen der betreffenden Säuren zeigen:

$$HCl : HNO_3 : \frac{H_2SO_4}{2} = 100 : 99{,}6 : 65{,}1.$$

Durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ferrobromid erhielt V. Thomas [1]) die Verbindungen $3\,Fe_2Br_4 . 4\,NO$ und $Fe_2Br_4 . NO$, die den von ihm im Vorjahre beschriebenen Stickoxydverbindungen des Ferrochlorids entsprechen [2]).

Ein Eisennitronitrososulfid, $Fe_3S_2N_5O_6 . {}^1/_2\,H_2O$, bildet sich nach C. Marie und R. Marquis [3]) beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von Natriumnitrit, in welcher frisch gefälltes Eisensulfür suspendirt ist. Es stellt schwarze, seideglänzende Nadeln dar, für welche Verf. die Constitutionsformel



$$NO_2{-}Fe{<}^{S-Fe(NO)_2}_{S-Fe(NO)_2}$$

annehmen.

Aus einer Abhandlung von G. Kafsner [4]) über Ferricyansalze und ihre Anwendung als Oxydationsmittel sei hervorgehoben, dafs nach Ansicht des Verf. die Ferro- und Ferridoppelcyanide nicht Salze complexer Säuren, sondern wahre Doppelsalze sind; sie erleiden durch kaustische Alkalien eine Spaltung in colloidale Eisenhydroxyde und Cyanalkali. Die oxydirende Wirkung der Ferricyansalze soll dann in der Weise zu Stande kommen, dafs das colloidale Ferrihydroxyd Sauerstoff abgiebt und in Ferrohydroxyd übergeht, welches letztere sich mit Cyanalkali zu Ferrocyansalz verbindet.

Ammoniumferrocyanid stellte N. Tarugi [5]) durch Umsetzung von Silberferricyanid mit der berechneten Menge von Salmiak dar; es bildet grüne Kryställchen, deren Lösung recht beständig ist.

---

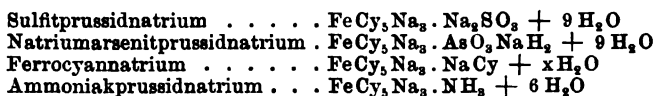
[1]) Compt. rend. **123**, 943. — [2]) Jahrb. d. Chem. **5**, 114. — [3]) Compt. rend. **122**, 137. — [4]) Arch. Pharm. **234**, 330. — [5]) Gazz. chim. ital. **26** (2), 25.

K. A. Hofmann hat die im Vorjahre begonnenen Untersuchungen über Nitrosoverbindungen des Eisens und Nitroprussidverbindungen weiter verfolgt und zum vorläufigen Abschlufs gebracht.

Der schon erwähnte[1]) Phenylester der Eisentetra(di)-nitrososulfosäure, $Fe(NO)_2S(C_6H_5)$, wurde von Hofmann und O. F. Wiede[2]) nunmehr auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin oder auch Diazobenzolnitrat auf das Kaliumsalz der Eisenheptanitrososulfosäure, $Fe_4(NO)_7S_3K$, dargestellt. Eine Molekulargewichtsbestimmung des Dinitroeisenphenylmercaptids nach der Gefriermethode ergab, dafs demselben die verdoppelte Formel, also $[C_6H_5SFe(NO_2)_2]_2$ zukommt.

Ueber die Fortsetzung seiner Untersuchungen über Nitroprussidverbindungen berichtet K. A. Hofmann[3]) in weiteren Abhandlungen und fafst das Ergebnifs dahin zusammen: Als Stammsubstanz ist das „Prussidnatrium“, $FeCy_5Na_3 . H_2O + 5H_2O$ oder $FeCy_5Na_3 + 6H_2O$, also ein Ferrocyanidtricyannatrium, anzusehen. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf „secundäres“ oder „quaternäres“ (s. unten) Nitroprussidnatrium und liefert durch einfache Vereinigung mit Salzen oder Ammoniak Doppelverbindungen.

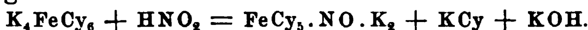
So bildet Natriumnitrit eine Doppelverbindung $FeCy_5Na_3 . NaNO_2 + 10H_2O$, die Hofmann als Nitritprussidnatrium oder quaternäres Nitroprussidnatrium bezeichnet im Gegensatz zu dem gewöhnlichen oder secundären Nitroprussidnatrium, $FeCy_5NONa_2$. Durch Zusammenlagerung mit den betr. anderen Verbindungen entstehen ferner:



Sulfitprussidnatrium	$FeCy_5Na_3 . Na_2SO_3 + 9H_2O$
Natriumarsenitprussidnatrium .	$FeCy_5Na_3 . AsO_3NaH_2 + 9H_2O$
Ferrocyannatrium	$FeCy_5Na_3 . NaCy + xH_2O$
Ammoniakprussidnatrium . . .	$FeCy_5Na_3 . NH_3 + 6H_2O$

Alkohole geben mit Nitroprussidwasserstoff und Salzsäure Ester, also Alkylnitritprussidwasserstoff, z. B. $FeCy_5H_3 . NO_2(C_2H_5) + 2H_2O$. Die bekannte Nitroprussidreaction auf Alkalisulfide beberuht wahrscheinlich auf der Bildung eines schwefelfreien (violetten) Reductionsproductes.

Nitroprussidverbindungen erhielten C. Marie und R. Marquis[4]) auch beim Einleiten von Kohlensäure in die gemischten Lösungen von Ferrocyanid und Natriumnitrit, nach der Gleichung:



$$K_4FeCy_6 + HNO_2 = FeCy_5 . NO . K_2 + KCy + KOH.$$

[1]) Jahrb. d. Chem. 5, 115. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 288. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 278; 12, 146; vgl. auch Jahrb. d. Chem. 5, 115. — [4]) Compt. rend. 122, 473.

Als Kobaltokobalticyanwasserstoffsäure bezeichnen C. Loring Jackson und A. M. Comey[1]) vorläufig eine Verbindung der empirischen Formel $H_3Co_3(CN)_{11}$ [$= 3\,HCN . Co''(CN)_2 . Co'''_2(CN)_6$], die bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Kobalticyanwasserstoffsäure entsteht. Kaliumkobalticyanid, $K_3Co(CN)_6$, liefert bei gleicher Behandlung das saure Salz $KH_2Co_3(CN)_{11} . H_2O$ als rothe, gelatinöse Masse.

Ein Kobaltpersulfid, Co_2S_7, vielleicht auch die entsprechende Nickelverbindung, glaubt G. Chesneau[2]) bei der Einwirkung gesättigter Alkalipolysulfide auf Kobaltosalze erhalten zu haben.

Ein Nickeloxyduloxydhydrat, $Ni_3O_4 . 2\,H_2O$, entsprechend dem beim Liegen des Kobaltocarbonates an feuchter Luft entstehenden $Co_3O_4 . 2\,H_2O$, erhielt William L. Dudley[3]) beim Schmelzen von Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel. Es bildet weiche, graue Blätter vom spec. Gew. 3, 4115 bei 32° und verhält sich chemisch wie ein Superoxyd.

Platinmetalle.

Sieht man von den Ammoniakverbindungen, die am Schlusse dieser Gruppe besprochen werden sollen, ab, so liegen zur Chemie der Platinmetalle fast nur Mittheilungen über Platin vor.

Das Kaliumrutheniumcyanid, $K_4Ru(CN)_6 . 3\,H_2O$, wird nach Jas. Lewis Howe[4]) am leichtesten aus dem Rutheniat, K_2RuO_4, und Cyankalium erhalten und zeigt in seinem ganzen Verhalten unverkennbare Analogien mit $K_4Fe(CN)_6$. So liefert es mit $FeCl_3$ einen purpurrothen Niederschlag, der ähnlich dem Berlinerblau durch Alkalien unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$ zersetzt wird; $FeSO_4$ giebt einen blaſsblauen Niederschlag, der an der Luft allmählich, auf Zusatz von Brom aber rasch in den vorigen übergeht. Die meisten Schwermetallsalze liefern mit $K_4Ru(CN)_6$ unlösliche Niederschläge.

Die häufig angenommene, aber bisher nicht sicher erwiesene Schmelzbarkeit des Platins im Kohlengebläseofen hat Victor Meyer[5]) durch Versuche dargethan, in denen der Zutritt von Feuergasen zum Platin und damit die Bildung von Kohlenstoffplatin so gut wie vollständig ausgeschlossen war.

Die von Pitkin früher beschriebenen gemischten Haloidsalze des Platins und Kaliums, von denen die ganze Reihe von K_2PtCl_5Br bis $K_2PtClBr_5$ dargestellt sein sollte, sind nach Ch. H. Herty[6]) nur isomorphe Mischungen der beiden Endglieder K_2PtCl_6 und K_2PtBr_6.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1020. — [2]) Compt. rend. 123, 1068. — [3]) Amer. Chem. Journ. 18, 901. — [4]) Ibid. 18, 981. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 850. — [6]) Ibid. 29, 411.

Reducirt man gemischte Lösungen von Platinchlorid und Quecksilberchlorid mit Magnesium, so entsteht nach N. Tarugi[1]) ein Platinamalgam als schwarzer flockiger Niederschlag.

Auf die Bildung von colloidalem Platinsulfid bei der Fällung von Platinchloridlösungen mit Schwefelwasserstoff weisen U. Antony und A. Lucchesi[2]) hin; Erhitzen auf 90° oder Zusatz von Salzsäure fällt das gewöhnliche Sulfid PtS_2 aus. Von diesem gefällten Platinsulfid geht man nach A. Schertel[3]) auch zweckmäfsig aus, um die Salze der Platincyanwasserstoffsäure darzustellen, indem man den gewaschenen Niederschlag mit Cyankaliumlösung erwärmt:



$$PtS_2 + 5KCN = K_2Pt(CN)_4 + K_2S + KCNS.$$

Für die Existenz von Additionsproducten zwischen Plato- und Platiniverbindungen, wie sie von Hadow für die sog. Platintricyanidverbindungen, z. B. K_2PtCy_5, dargethan wurde, bringt Alfred Werner[4]) nun weitere Beispiele. So bilden $(PtPyCl_3)R$ und $(PtPyCl_5)R$, worin Py = Pyridin, R = K, Li oder Na, Doppelverbindungen, die den oben genannten auch insofern ähneln, als sie wie diese meist kupferfarbig und von schönem Metallglanz sind. Ein analoges Verhalten zeigen die Platosooxalylverbindungen. Es gelang Werner, durch Mischen des gelben Platosalzes $Pt''(CO_2-CO_2-Na)_2$ mit dem Platinisalze $Pt^{IV}(CO_2-CO_2-Na)_2Cl_2$ das von Söderbaum[5]) beschriebene kupferrothe Salz zu erhalten.

Anhang: Metallammoniakbasen.

Die relativ zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete, die bei dem beschränkten Raume dieser Blätter nur kurz erwähnt werden können, behandeln überwiegend die Kobaltbasen.

Fluorverbindungen der Kobaltammoniakbasen haben A. Miolati und G. Rossi[6]) dargestellt. Das aus Luteokobaltchlorid, $Co(NH_3)_6Cl_3$, und AgF, oder aus dem Luteocarbonat und HF dargestellte Luteokobaltfluorhydrat, $Co(NH_3)_6F_3 . 3HF$, hat die Fähigkeit, gleich dem Kaliumfluorid mit den Fluoriden und Oxyfluoriden mehrerer Elemente schwer lösliche Doppelsalze zu bilden, die meist als gelbe krystallinische Niederschläge ausfallen; so z. B. $Co(NH_3)_3F_3 . 2SiF_4$ u. a. m.

Auch von S. M. Jörgensen[7]) liegen wieder gröfsere Arbeiten über Kobaltbasen vor, in denen namentlich Nitrito-, Nitro- und Oxaloderivate behandelt werden, wobei die Constitutionsfragen

[1]) Gazz. chim. ital. 26 (1), 425. — [2]) Ibid. 26 (1), 211. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 204. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 46. — [5]) Jahrb. d. Chem. 4, 127. — [6]) Atti Accad. Lincei Rendic. 1896, II, 183 u. 223. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 416; 13, 172.

der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen im Vordergrunde stehen und der Verf. auf Widersprüche mit Werner's Hypothesen[1]) hinweist.

Doppelverbindungen von Nickel- und Kobaltchlorür mit Pyridin und Chinolin hat Fritz Reitzenstein[2]) dargestellt, so dafs jetzt für Ni und Co die Reihen $MCl_2 . 1 (2, 4)$ Mol. Pyridin und für Co auch noch die Reihe $CoCl_2 . 1 (2, 4)$ Mol. Chinolin bekannt sind. Während hier das Maximum 4 Mol. organische Basen beträgt, können bis zu 6 Mol. Wasser und bis zu 8 Mol. Ammoniak an ein Metallatom treten, wofür die Erklärung an der Hand der Werner'schen Hypothese angedeutet wird.

Complicirt zusammengesetzte Metallammoniakverbindungen des Kobalts, Eisens und Nickels haben O. F. Wiede und K. A. Hofmann[3]) dargestellt. Die empirischen Formeln $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$, $C_2S_7Fe_2(NH_3)_6 . 2H_2O$ und $CS_3Ni(NH_3)_3$ sind auf Grund der Darstellungsart wohl in der Weise zu deuten, dafs darin Metallsalze der Sulfokohlensäure enthalten sind und demnach aufzulösen in $\begin{matrix} CS_3{=}Co \\ CS_3{=}Co \end{matrix} > S(NH_3)_6$ u. s. w.

W. Palmaer[4]) hat seine Untersuchungen über Iridiumammoniakverbindungen fortgesetzt und beschreibt jetzt die Tetramminverbindungen $Ir(NH_3)_4Y_2X$. Eine vergleichende Uebersicht am Schlusse der Abhandlung zeigt die weitgehende Analogie der Iridiumbasen mit denen des Chroms, Kobalts und Rhodiums.

---

[1]) Jahrb. d. Chem. 3, 106 ff. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 254. — [3]) Ibid. 11, 379. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 211.

Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

„Unzählige Keime des geistigen Lebens erfüllen den Weltraum, aber nur in einzelnen, seltenen Geistern finden sie den Boden zu ihrer Entwickelung; in ihnen wird die Idee, von der Niemand weifs, von wo sie stammt, in der schaffenden That lebendig."

Zu diesen seltenen Geistern gehörte August Kekulé, der im vorigen Jahre nach einem an Erfolgen überreichen Forscherleben heimgegangen ist. In ihm kann man sich die organische Chemie der zweiten Hälfte unseres Jahrhunderts personificirt denken. Ihm war es vergönnt, die Grundtypen des Methans und des Benzols zu schaffen und mit weitem Blick selbst das anscheinend Unbedeutende an jene Stelle zu rücken, von der aus die Wirkung zum vielseitigen Fortschritt ausgehen konnte. Seit Kekulé's erster Arbeit — der Entdeckung der Thiacetsäure (1854) — bis zu seiner letzten gröfseren über das Pyridin, die er den Fachgenossen in meisterhafter Weise am 10. März 1890 in Berlin vortrug[1]), stand Alles, was er publicirte, im engsten Zusammenhange mit der Förderung unserer theoretischen Erkenntnifs: gemischte Typen, Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs, Benzoltheorie, — diese Schlagwörter mögen den an dieser Stelle unmöglichen Hinweis auf die Einzeluntersuchungen ersetzen. Dafs der geniale Forscher seine Zeit nicht überlebt hat, dafs wir trotz mächtiger Nebenströme, die mächtig angeschwollen sind, noch immer genug zu thun haben, um vorwärts zu kommen, wenn wir seinem Curs folgen, das haben wir gesehen und erleben es fortwährend aufs Neue in der Ausbildung der Stereochemie. Gerade die Bestrebungen, die in den letzten Jahren zu Tage getreten sind: die chemischen Reactionen auf räumliche Ursachen zurückzuführen, — sie sind von Kekulé schon

[1]) Leider ist der Vortrag nie im Druck erschienen.

im Jahre 1861[1]) geahnt worden. Davon giebt seine Idee Kunde, dafs in Fällen, wo eine Umsetzung (z. B. Entziehung des Chlors) nicht gelingt, das Atom sich an einer für den einwirkenden Stoff unzugänglichen Stelle, gewissermafsen im Inneren der Substanz befindet. So werden wir mit dem Andenken an den grofsen Philosophen der organischen Chemie auch seine Gedanken in uns lebendig weiter wirken lassen.

Noch andere Lücken hat der Tod im letzten Jahre in die Reihen der organischen Chemiker gerissen: Eugen Baumann, den wir ebenso gut zu den Unserigen zählen dürfen, wie ihn die physiologische Chemie würdigen mufs. Es sei nur an die Phenolätherschwefelsäuren, an die „Benzoylirung nach Baumann“, an die Stereoisomerie der Trithiokörper erinnert, um zu zeigen, welchen reichen Gewinn die organische Chemie diesem Förderer der Organo-Therapie zu danken hat.

Rudolf Benedikt, der als Analytiker auch im Kreise der Mitarbeiter dieses Jahrbuchs thätig war, hat zahlreiche werthvolle Einzelbeobachtungen, namentlich in der Gruppe der Phenole, geliefert und seine führende Rolle auf dem Gebiete der Chemie der Fette und Wachsarten müssen wir an dieser Stelle gleichfalls hervorheben.

Alphonse Combes förderte die organische Chemie durch die Ausbildung der Friedel-Crafts'schen Synthese, die Entdeckung und vielseitige Verwerthung des Acetylacetons und durch seine rege Betheiligung an den Reformbestrebungen auf dem Gebiete der Nomenclatur.

Endlich sei noch das Hinscheiden Eugen Sell's betrauert. Der Lebensberuf dieses Mitgliedes des Reichs-Gesundheitsamts erforderte die Anwendung der Kenntnisse der organischen Chemie auf die Ausbildung von Methoden der Nahrungsmittelanalyse. Keine bessere Schule und Vorbereitung für diese Aufgabe aber kann man sich denken, als diejenige, die Sell unter A. W. Hofmann als „organischer Chemiker“ durchgemacht hat. Auch als Forscher lieferte Sell werthvolle Beiträge zur Erweiterung der Kenntnisse zahlreicher organischer Verbindungen, wie der Tolylverbindungen, Senföle, der Trioxybuttersäure u. a.

Die Wissenschaft ehrt ihre Todten, sie hält sie sich lebendig in ihren Werken. Zeuge davon ist die trefflich ausgestattete Publication von A. Mitscherlich: „Gesammelte Schriften von Eilhard Mitscherlich. Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen“[2]). Ein stattlicher Band, der in historischer Beziehung uns viel Interessantes aus der organischen Chemie — u. a. den Brief-

[1]) Lehrb. der organischen Chemie, S. 173. Freilich hat Kekulé stets hervorgehoben, dafs die Structurformeln keinerlei räumliche Vorstellungen in sich schliefsen sollen. — [2]) Berlin 1896, E. S. Mittler und Sohn.

wechsel mit Berzelius[1]) — bietet. Gleiches in anregendster Weise entquillt auch dem Lebensbilde, welches M. A. Fernbach[2]) von L. Pasteur entrollte und der Schilderung, welche die Hofmann-Memorial-Lecture[3]) geschaffen — einem Pietätswerke, an welchem Männer wie Playfair, Abel, Perkin und Armstrong sich betheiligt haben.

Die Bibliographie hat auch im abgelaufenen Jahre erfreuliche Gaben zu verzeichnen. Das „Ausführliche Lehrbuch der Chemie“ von Roscoe und Schorlemmer hat durch die von J. W. Brühl in Gemeinschaft mit E. Hjelt und O. Aschan bethätigte Fortsetzung[4]) nunmehr den dritten Theil der organischen Chemie abgeschlossen. Die neu erschienene zweite Abtheilung umfaſst u. a. die Diphenylmethan-, Triphenylmethan- und die Anthracengruppe und ist mit aller Berücksichtigung der neuesten Forschungsergebnisse im Geist der ursprünglichen Anlage des Werkes durchgeführt. — Wie viel gute kleinere Lehrbücher gekauft werden, zeigt der Umstand, daſs schon nach Jahresfrist eine neue, die sechste, Auflage[5]) von Bernthsen's bekanntem „Kurzen Lehrbuch der organischen Chemie“ nöthig war. Unter Mitwirkung von E. Buchner sind mehrere Capitel (wie Zucker, Terpene, Induline) umgearbeitet worden.

Das originelle „Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson“[6]) hat, wohl von allen Seiten sehnlichst erwartet, in der 2. Abtheilung des II. Bandes den Stoff der Kohlenstoffringe weiter fortgeführt und u. a. die Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde und die Benzoësäure gebracht. Aus zahlreichen Aeuſserungen meiner Schüler ersehe ich, daſs kaum ein anderes „Lehrbuch“ so zum Nachdenken aneifert, wie das erwähnte.

Im gewohnten beneidenswerthen Tempo schreitet die dritte Auflage des „Beilstein“ fort und ist bei der Drucklegung dieses Berichtes schon bis zur 72. Lieferung des III. Bandes gediehen, welche am Schluſs den Anfang der mehrkernigen Thiophenkörper bringt.

Als Nachtrag zum „Beilstein“ will mit vollem Recht das „Jahrbuch der organischen Chemie von G. Minunni“[7]) angesehen sein, welches im zweiten Jahrgange den 1894 erschienenen Arbeitsstoff bewältigt hat.

Fortsetzungen von Werken, die wir schon in den früheren Berichten aufführten, sind noch folgende zu nennen:

---

[1]) Jahrb. 3, 113 (1893). — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, I. — [3]) Journ. chem. soc. 69, 575—732. — [4]) Braunschweig 1896, Fr. Vieweg und Sohn. — [5]) Ibid. — [6]) Leipzig, Veit und Comp. — [7]) Leipzig, J. A. Barth (A. Meiner).

Fehling's Handwörterbuch bringt in der 79. und 80. Lieferung u. a. folgende, den Organiker interessirende Artikel: Stearinsäure, Stearol-, Stearoxylsäure, Steinkohlen und Steinkohlentheer.

H. Behrens[1]: „Anleitung zur mikrochemischen Analyse“ behandelt im dritten Heft die aromatischen Basen, stickstoffhaltige Ringe und die Pflanzenalkaloide, für die auch die Aufsuchung in Gemengen berücksichtigt ist.

E. Schmidt: „Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie“[2]. Die organische Chemie liegt nun in dritter Auflage vollständig vor und zeigt nicht etwa ein lediglich „pharmaceutisches“ Gesicht, sondern durch die Mitberücksichtigung der neuesten Errungenschaften der theoretischen Chemie und durch die Aufnahme all der, oft nur als Eintagsfliegen, neu aufgetauchten synthetischen Arzneimittel erweist sich dieser Theil auch für den Chemiker als ein sehr empfehlenswerthes Nachschlagebuch.

Neue Auflagen sind zu verzeichnen von den beiden der Laboratoriumpraxis gewidmeten Büchern von L. Gattermann: „Die Praxis des organischen Chemikers“ (II. Auflage)[3] und von E. Fischer: „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate“ (V. Auflage)[4]. Von letzterem, wesentliche Verbesserungen einiger Methoden aufweisenden Büchlein ist auch eine englische Uebersetzung[5] erschienen.

E. Cohen's neue (deutsche) Bearbeitung von J. H. van't Hoff's: „Studien zur chemischen Dynamik“[6] enthält viele namentlich für den Stereochemiker interessante Capitel: Brombernsteinsäuren, Verseifungsgeschwindigkeit, Umwandlungspunkt, Racematbildung u. a.

C. Krauch: „Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit“ (III. Auflage)[7]. Das auf tüchtiger Erfahrung beruhende Werk, das auch ins Französische und ins Spanische übersetzt ist, bringt diesmal die Reagentien nicht mehr in lateinischer, sondern in deutscher Sprache alphabetisch geordnet. Neue Artikel sind aus der organischen Chemie aufgenommen (Gallussäure, Milchsäure), andere bedeutend ausführlicher als früher besprochen. Besonders bemerkenswerth mögen die Anweisungen für die zweckmäſsige Aufbewahrung mancher Präparate erscheinen.

Ehe wir zu den Specialgebieten übergehen, sei noch auf F. Pollak's „Tabellenbuch der organisch-chemischen Verbindungen“[8] hingewiesen, welches leider in Bezug auf richtige

---

[1]) Hamburg und Leipzig, L. Voſs. — [2]) Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn. — [3]) Leipzig, Veit und Co. — [4]) Würzburg, Stahel. — [5]) London, Williams und Norgates. — [6]) Leipzig, W. Engelmann. — [7]) Berlin, J. Springer. — [8]) Karlsruhe, O. Nemnich.

Auswahl und Zuverlässigkeit der Angaben noch zu wünschen übrig läſst.

„Die Derivate des Naphtalins, welche für die Technik Interesse besitzen", von E. Täuber und R. Norman[1]): ein Nachschlagebuch, welches wohl nicht allein dem Farbenchemiker nützlich sein wird, wenngleich die „Vollständigkeit" auch diesem Werke fehlt.

„Die Terpene" von Fr. Heusler[2]) stellen eine sehr zeitgemäſse Monographie dar, zumal der Stoff klar gegliedert und eine der Praxis entstammende tabellarische Uebersicht der Bestandtheile von 221 ätherischen Oelen angeschlossen ist. Letztere rührt von der bekannten Firma Schimmel und Co. in Leipzig her, welcher wir auch, wie alljährlich, interessante Geschäftsberichte[3]) über ihr Specialgebiet verdanken.

„Einführung in das Studium der Alkaloide mit besonderer Berücksichtigung der vegetabilischen Alkaloide und der Ptomaïne" von J. Guareschi, deutsch bearbeitet von H. Kunz-Krause[4]). Der werthvolle Inhalt des trefflichen Werkes ist am besten durch eine Uebersicht des Capitelprogrammes charakterisirt: Einführung in das Studium; geschichtlicher Ueberblick; Structur der Stickstoffgruppen; allgemeine Fällungsreactionen; Classification: I. Basen mit offener, II. mit geschlossener Kette; III. Metallamine; IV. Alkaloide im engeren Sinne; V. Ptomaïne und Leukomaïne. Bei dem immer mehr wachsenden Interesse an diesen Körperclassen, die zum Grenzgebiete der synthetischen und physiologischen Chemie gehören, ist die Herausgabe des Werkes auf das Dankbarste zu begrüſsen.

Das Bedürfniſs nach zusammenfassenden Schilderungen einzelner Capitel der organischen Chemie und ihrer Anwendung wird mehr und mehr befriedigt. Derartige Aufgaben erfüllen die Vortragssammlung, welche F. B. Ahrens[5]) herausgiebt, ferner die von der deutschen chemischen Gesellschaft veranlaſsten Vorträge, unter denen uns hier der von Th. Curtius[6]) gehaltene: „Ueber Hydrazin, Stickstoffwasserstoff und die Diazoverbindungen der Fettreihe" interessirt.

Auch das neu eroberte Feld der Elektrochemie wird so bequem zugänglich als nur möglich. Wir erwähnen nur das „Handbuch der Elektrochemie" von F. B. Ahrens[7]), das „Jahrbuch der Elektrochemie" von W. Nernst und W. Borchers[8]), die Vorträge und Artikel von W. Löb: „Be-

---

[1]) Berlin, R. Gärtner (H. Heyfelder). — [2]) Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn. — [3]) April und October 1896. — [4]) I. Hälfte: Berlin, R. Gärtner (H. Heyfelder). — [5]) Stuttgart, F. Enke; Nr. 5: Die Terpene von M. Scholtz. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 759—783. — [7]) Stuttgart, F. Enke. — [8]) Halle, W. Knapp.

deutung der Elektrochemie für die organische Chemie"[1]); „Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen"[2]), endlich von J. Biehringer: „Ueber die Elektrolyse organischer Körper"[3]). —

Die Internationalität unserer Wissenschaft veranlafst uns, nunmehr auf die in fremden Sprachen erschienenen Werke überzugehen.

Leerboek der Organische Chemie door A. F. Holleman[4]): für Mediciner, Pharmaceuten und Philosophiecandidaten bestimmt und u. a. mit Stereoformeln der Brassidin- und Erucasäure ausgestattet! —

Allen, A. H.: „A treatise on commercial organic analyses"[5]), bringt im 3. Theile des III. Bandes die vegetabilischen Alkaloide zum Abschlufs und behandelt ferner die nichtbasischen Pflanzenbitterstoffe u. a.

Gemell, G. H.: „Chemical notes and equations: Inorganic and organic"[6]).

Whiteley, R. L., „Organic chimistry: Fatty compounds"[7]) mit genügender Heranziehung der stereochemischen Theorien.

Eiloart, A: „The space relations of atoms". Reprinted from „Science Progress", August und October 1895, Febr. 1896. — Die historische Einleitung geht auf Newton, Swedenborg, Wenzel, Gay-Lussac und Dumas zurück und giebt dann die bekannten Grundlagen von Biot, Pasteur, Le Bel und van't Hoff. Die Betrachtungen Baeyer's und Buchner's über die Ringsysteme, sowie die neueren Errungenschaften über Isomerie sind klar wiedergegeben, ebenso die Ausdehnung der stereochemischen Principien auf den Verlauf chemischer Reactionen (Bischoff's dynamische Hypothese). Eine kurze Darlegung der wichtigsten Stickstoffstereotypen bietet das Schlufscapitel.

W. D. Bancroft und J. E. Trevor geben in englischer Sprache ein Journal der physikalischen Chemie heraus[8]).

Reichlich hat auch Frankreich unseren Literaturtisch gedeckt:

A. Béhal: „Traité de chimie organique d'après les théories modernes"[9]). In dem breit angelegten Buche sind im I. Bande dem asymmetrischen Kohlenstoff, Aethylen- und Hexamethylentypus 30 Seiten gewidmet, die Oxime aber sind ohne Stereohypothesen abgehandelt, während sich letztere natürlich bei den Zuckern wieder nicht entbehren liefsen.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 42—48. [2]) Halle, W. Knapp. — [3]) Naturwissenschaftliche Rundschau 9, Nr. 49—52. — [4]) Groningen, J. B. Wolters. — [5]) II. Auflage Churchill — [6]) Baillière, Tindall and Cox. — [7]) New-York, Longmans, Green and Co. — [8]) Ithaca, London; Leipzig: Bernhard Liebisch. — [9]) Paris O. Doin.

A. Joannis: „Traité de chimie organique appliquée“ [1]). Zwei starke Bände, deren Inhalt nach der Absicht des Verf. die Mitte halten soll zwischen den Werken über reine und denen über industrielle Chemie: jedenfalls ein neuer Beweis dafür, dafs die Industrie mit der Wissenschaft auf gleichem Niveau bleiben mufs.

A. Guillot: „Propriétés physiques des acides de la série grasse“ [2]). Werthvolles Zahlenmaterial ist namentlich für die physiko-chemischen Constanten der Fettsäuren zusammengetragen und durch Originalbeobachtungen ergänzt. Die Uebersichtlichkeit und die Anordnung der Citate läfst indefs zu wünschen übrig.

F. Jean und G. Mercier: „Repertoire des Réactifs spéciaux, généralement désignés sous leurs noms d'auteurs“ [3]). Ein Taschenbuch für das Laboratorium mit 400 Specialreagentien à la „Fehling“, „Nefsler“ etc.

R. Pictet: „L'Acétylène: son passé, son présent, son avenir“ [4]). Eine „actuelle“ Gabe heut zu Tage, wo das Acetylen Wissenschaft, Industrie, Börse und — Polizei in Athem hält!

E. Léger: „Les Alcaloïdes des Quinquinas“ [5]). Eine Monographie der Chinalkaloide, nicht frei von Ungenauigkeiten und bedauernswerther Weise ohne Literaturcitate, nur mit einer Angabe von Originalmittheilungen (über 300), aus denen sich der Inhalt des Werkes rèkrutirt.

E. Bourquelot: „Les Ferments solubles (Diastases-Enzymes)“ [6]). Die Sichtung des stark zerstreuten Stoffes, der ja zumal durch E. Fischer's Arbeiten in den Vordergrund des Interesses gerückt wurde, ist dem Autor in anerkennenswerther Weise gelungen. —

Im letzten Jahre ist ferner ein Band [7]): „Conférences de Chimie faites au laboratoire de M. Friedel“ erschienen, welcher eine gröfsere Anzahl referirend-kritischer Vorträge umfafst, die theilweise schon auf das Jahr 1893 zurückdatiren. Wir müssen uns auf folgende Themata beschränken: R. Lespieau: „Tautomerie und Desmotropie“; A. Werner: „Stereochemie des Stickstoffs“; G. Meillière: „Das Veratrin“; E. Bourquelot: „Maltose und Trehalose“; Ch. Moureu: „Die Azole“; P. Freundler: „Die Stereochemie des Kohlenstoffs und ihre Anwendung“; G. Griner: „Einige Isomeriefälle der Reihe C_6“; R. Thomas-Mamert: „Die Anwendung der Stereochemie auf die inneren Beziehungen zwischen entfernten Radicalen derselben Molekel“; A. Béhal: „Die officinellen Kreosote“.

---

[1]) Paris, Gauthier-Villars et fils. — [2]) Paris, J. B. Baillière et fils. — [3]) Paris, E. Rousset. — [4]) Basel, Genf, Lyon, Georg u. Co. — [5]) Paris, Société d'éditions scientifiques. — [6]) Ibid. — [7]) Paris, Gges. Carré.

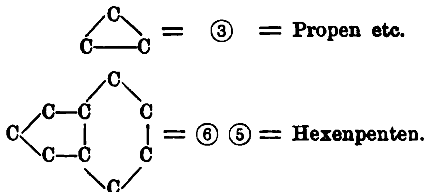
Ein neues Unternehmen nennt Ch. Friedel: „Les actualités chimiques“[1]). In jährlich 6 Heften werden neben den Titeln der in verschiedenen Zeitschriften erschienenen Abhandlungen kritisirende und combinirende Referate gebracht, wie sie vorstehend schon erwähnt sind. Wir heben besonders hervor, ohne an dieser Stelle dem manchmal sich aufdringenden Trieb der Antikritik nachzugeben: M. Béhal: „Die Stereochemie des Stickstoffs“; Ch. Moureu: „Constitution des Atropins, Cocaïns und anderer Solaneen- und Coca-Alkaloide“; M. Z. Jovitschitsch: „Stereoisomerie der Stickstoffverbindungen“; G. Bertrand: „Die Oxydasen oder löslichen Pflanzenfermente.“ —

Von Uebersetzungen seien erwähnt: B. Tollens' „Les Hydrates de carbone“ von L. Bourgeois[2]) und A. Hantzsch: „Précis de Stéréochimie“ von Ph. A. Guye und M. Gautier mit einem Zusatz von A. Werner[3]).

In russischer Sprache sind die vorzüglich gegliederten „Vorlesungen über organische Chemie“ von N. Menschutkin[4]) in dritter Auflage erschienen, die an den einschlägigen Stellen stets Hinweise auf die neuesten theoretischen Errungenschaften bringen, und in zweiter russischer Auflage ist die von L. Jawein und A. Tillo besorgte „Organische Chemie von A. Bernthsen“[5]) herausgekommen.

Nomenclatur.

M. M. Richter[6]) hat es unternommen, einen Vorschlag für die Bezeichnung der Ringe und ihrer Derivate zu machen, ausgehend von der Forderung: „Beseitigung aller Eigennamen“, sofern es sich nicht um Verbindungen unbekannter Constitution handelt. Er will die Ringgliederzahl bei den Homocyklen folgendermafsen ausdrücken:

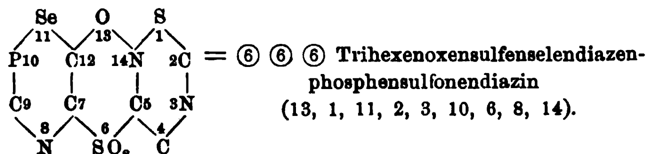


Alle C-Atome, also auch die gemeinschaftlichen Ringglieder, sollen in die Bezifferung mit aufgenommen werden.

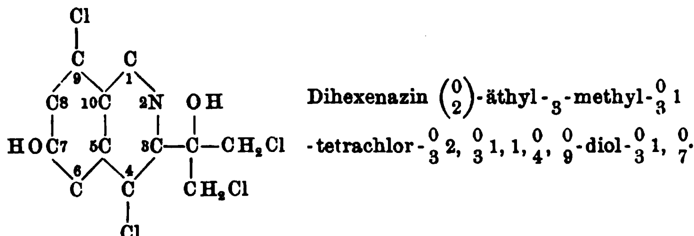
---

[1]) Paris. Gges. Carré et C. Naud. — [2]) Paris, Vve. Ch. Dunod et P. Vicq. — [3]) Paris, Gges. Carré. — [4]) Petersburg, W. Djema kow. — [5]) Petersburg, K. L. Ricker. — [6]) Ber. d. d chem. Ges. 29, 586.

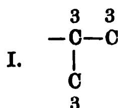
Auch die heterocyklischen Gebilde sollen umgetauft werden, z. B. Furan in ⑤ Pentenoxen (1); Thiophen in Pentensulfen (1); Pyrrol in Pentenazen (1) u. s. w. Zu welchen Consequenzen dies führt, sei an folgendem complicirteren Falle illustrirt:

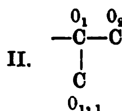


Noch unheimlicher aber wird die Sache, wenn es sich um die Positionen der in Seitenketten vorhandenen Substitutionen handelt, wie nachfolgende Benennung zeigt:



Die Seitenkette erscheint hier als Ganzes durch den Ausdruck I, ihre Glieder aber durch die Bezifferungen II





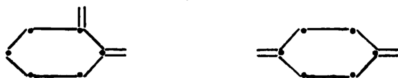
im Namen vertreten. — Ich glaube nicht, dafs Richter's Aufruf zur Discussion seiner Vorschläge praktischen Erfolg haben wird, da wir einer Zeit entgegengehen, wo die Formeln, auf die sich solche Namen beziehen, durch neue Symbole ersetzt werden müssen. Die Unzulänglichkeit der Structurformeln tritt ja immer mehr zu Tage, je weiter man in die Erkenntnifs der im Inneren der Molekel sich abspielenden Vorgänge eindringt und je öfter man erkennt, dafs die Reactionen ausbleiben, die man den „Formeln“ nach zu erwarten hätte.

Auch im letzten Jahre sind mehrfach Specialvorschläge gemacht worden, die ich gern registrire, damit sie möglichst zur allgemeinen Kenntnifs gelangen und damit verhindert wird, dafs für dieselben Begriffe wiederum neue andere Bezeichnungen erstehen.

„**Aldisirung**" soll die Umwandlung eines tautomerisirbaren Enols in seine „Aldoform", „**Ketisirung**" der Uebergang letzterer in die „Ketoform" genannt werden [1]):



„**Chinoid**" heifst eine Verbindung, welche die Atomgruppirung des o- oder p-Chinons enthält [2]):



„**Tropinone**" sind Ketone der Tropinreihe [3]):

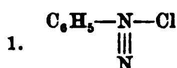
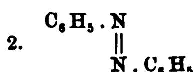
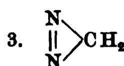


C. W. Blomstrand [4]) will folgende Namen unterschieden wissen:

1. **Diazonium-** oder **Azoammoniumkörper**: die labilen aromatischen Distickstoffkörper von P. Griefs.

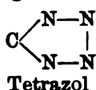
2. **Azokörper**: die stabilen, aromatischen Distickstoffkörper, sowohl die von Anfang an so genannten, wie die früher als Diazokörper bezeichneten.

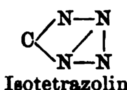
3. **Diazokörper**: die von Curtius entdeckten labilen aliphatischen Distickstoffkörper:

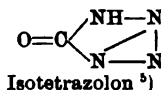
1.  2.  3. 

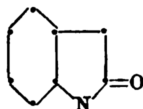
Für den Typus 2 käme dann noch die eventuelle Notwendigkeit in Betracht, die Hantzsch'schen labilen Isomeren unterzubringen, wofür der Ausdruck „**Isoazokörper**" übrig bleibt.

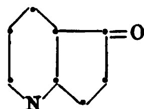
Wie man sich bei Stickstoffkohlenstoffringen einstweilen unter Anlehnung an bekannte Muster weiter behilft, zeigen folgende Fälle:

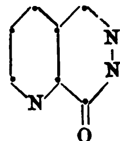

Tetrazol


Isotetrazolin


Isotetrazolon [5])

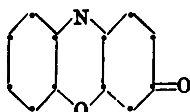

Indolinon [6])


Pyridon [7])

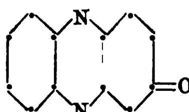

Chinolinazon [8])

---

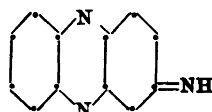
[1]) J. W. Brühl, L. Claisen, W. Wislicenus, Liebig's Ann. d. Chem. 291, 141. — [2]) O. Hinsberg und A. Himmelschein, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2024. — [3]) R. Willstätter, l. c. 393. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 53, 193. — [5]) M. Busch u. J. Becker, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1687. — [6]) K. Brunner, Monatsh. f. Chem. 17, 274. — [7]) Th. Zincke, Liebig's Ann. d. Chem. 290, 324. — [8]) B. Jeiteles, Monatsh. f. Chem. 17, 526.



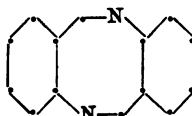
Phenoxazon



Phenazon



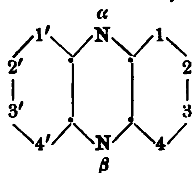
Phenazim [1])



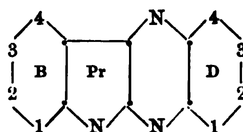
Phenhomazin [2])

Weiter seien folgende Bezifferungsvorschläge registrirt:

Phenazinkern [3])

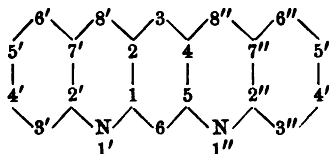


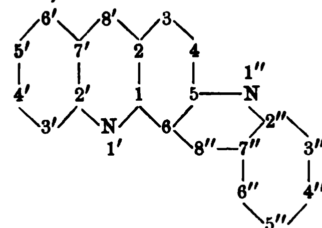
Indophenazin [4])



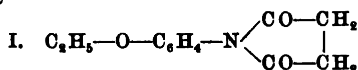
B = Benzol
Pr = Pyrrol
D = Diamin

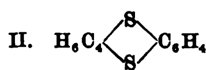
Chinakridinkerne [5])





Pyrantin (I) nennt A. Piutti[6]) ein neues Antipyreticum und Analgeticum, welches seiner Constitution nach das p-Aethoxyphenylsuccinimid darstellt:



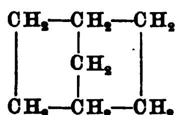


Thianthren (II) soll das dem Anthracentypus entsprechende Diphenylendisulfid[7]) genannt werden.

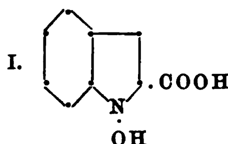
Die oft und vielseitig gebrauchte Bezeichnung „Meso“ wendet J. Bredt[8]) auf den „Brückenkohlenstoff“ an, indem er den Grund-

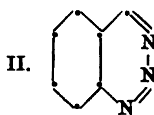
[1]) F. Kehrmann, Liebig's Ann. d. Chem. 290, 288. — [2]) A. Sondheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1275. — [3]) G. P. Jaubert, l. c. 415. — [4]) E. Schunck und L. Marchlewski, l. c. 201. — [5]) St. Niementowski, l. c. 78. — [6]) l. c. 85; vgl. l. c. Ref. 437 und 478. — [7]) F. Krafft und R. E. Lyons, l. c. 439. — [8]) Liebig's Ann. d. Chem. 292, 123.

kohlenwasserstoff der Campherreihe als eine „Mesomethylenverbindung“ betrachtet:

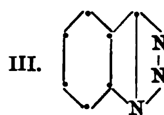


„n“ hat auch zu Manchem herhalten müssen. Aufser dafs es neben „h“ die durch niedrigen oder hohen Schmelzpunkt charakterisirten Isomeren angeben soll, wird es auch auf Stickstoff bezogen und bedeutet bei A. Reifsert[1]) n-Oxyindolcarbonsäure das Gebilde I, bei J. Pinnow und C. Sämann[2]) dagegen die „Aufhebung der Doppelbindung“ des Schemas II, wie sie in III veranschaulicht ist:



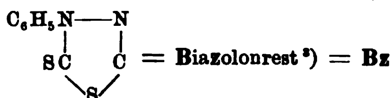


Phentriazin



n-Dihydrophentriazin

Schliefslich seien noch folgende Abkürzungen erwähnt:





st = stabil, **lb** = labil führt M. Konowalow[5]) ein zur Unterscheidung der isomeren Nitroderivate, deren gegenseitiges Verhältnifs theoretisch noch ziemlich dunkel ist. Damit wären wir nun glücklich bei der Isomerie angelangt, die auch im letzten Jahre wieder reichhaltigen Stoff für unsere Betrachtungen geliefert hat.

Isomerie.

Die Bedeutung des Isomeriebegriffs und seine Erweiterungen charakterisiren jede neue Epoche in den Fortschritten der Theorie der organischen Verbindungen. Jede Vermehrung unserer experi-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 646. — [2]) l. c. 628. — [3]) M. Busch, l. c. 2129. — [4]) K. Auwers, l. c. 1256. — [5]) l. c. 2194.

mentellen Hülfsmittel zur schärferen Unterscheidung der Isomerieverhältnisse mufs daher hoch willkommen geheifsen werden. Vom physikalischen und vom physiologischen Nachbargebiet sind nun in der Neuzeit mehrfach tüchtige Bundesgenossen erstanden. Ihre Schilderung gehört nicht an diese Stelle, wohl aber der Hinweis auf ihre Bedeutung.

Schon früher[1]) wurden die Studien J. Traube's über das molekulare Lösungsvolumen erwähnt. Neuerdings[2]) sind dieselben neben der Entscheidung über Polymerie auch von Interesse für die Isomeriefrage geworden, nachdem sich z. B. ergeben hat, dafs das Covolumen bei isomeren Stoffen von den primär- zu den secundär- und tertiärsubstitutirten Verbindungen wächst. Die Bindungsverhältnisse von Stickstoff- oder Sauerstoffatomen kommen gleichfalls in Betracht, und zwar unter Umständen in dem Mafse, dafs die Verwendung der Bestimmungsmethode für die Ermittelung des Molekulargewichts versagen kann.

Nur flüchtig können wir ferner hier die kryoskopischen Studien von K. Auwers[3]) und seinen Mitarbeitern erwähnen, die namentlich die substituirten Phenole, Oxyazokörper und die substituirten Benzoësäuren betreffen. Bei der Tautomerie (s. u.) werden wir noch darauf zurückkommen. Auch die bekannten Arbeiten J. W. Brühl's über die Refractions- und Dispersionsverhältnisse müssen hier angeführt werden. Die neueste Richtung[4]) wird uns auch bei der Stereoisomerie beschäftigen.

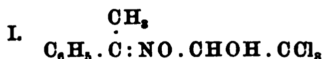
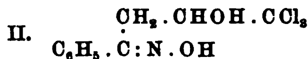
Isomeriestudien allgemeinerer Bedeutung verdanken wir ferner K. Auwers[5]), der die Gruppe der fetten Dicarbonsäuren $C_5H_{10}(COOH)_2$ durch das kritische oder experimentelle Studium von 24 Isomeren beleuchtet hat. Insbesondere ist als werthvolle Erkenntnifs der Einflufs der Isomerie auf die Flüchtigkeit der Säuren im Wasserdampfstrome hervorzuheben, welcher wohl schon zu Trennungszwecken benutzt wurde, aber der systematischen Verwerthung leider entbehrte. Nunmehr kann bei Einhaltung gewisser Cautelen aus der Flüchtigkeit auf die Zugehörigkeit einer Säure zu einer bestimmten Gruppe geschlossen werden.

Einzelheiten zu dieser Untersuchung werden in den folgenden Capiteln bei den Bernstein- und Glutarsäuren zu erwähnen sein.

Die erfreuliche Systematik, die sich die drei genannten Autoren angelegen sein lassen, fehlt leider noch vollständig auf dem Gebiete der physiologischen Bedeutung des Isomeriebegriffes. Es mufs dies um so mehr Wunder nehmen, da doch die nach neuen Arzneistoffen jagende Technik ein riesiges Material verarbeitet

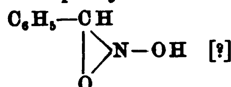
[1]) Jahrb. d. Chem. 5, 158 (1895). — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 290, 43 u. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1023. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 337. — [4]) l. c. 21, 385. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 292, 132.

hat. Nur sporadisch werden isomere Verbindungen verglichen, wie z. B. von A. C. Jensen[1]), das Chloralacetophenonoxim I mit dem Isomeren II von Königs, Wagstaffe bezw. W. Wislicenus[2]):

I. 
II. 

Der Unterschied in physiologischer Hinsicht ist ein wesentlicher. Der erstere Körper soll als Specificum bei Eclampsie, Epilepsie und Tetanus in Anwendung kommen.

Die Isomerie der Nitrogruppe, deren Erörterung durch die Entdeckung isomerer Nitrokohlenwasserstoffe[3]) veranlafst wurde, discutirten verschiedene Autoren[4]). Den ersten Repräsentanten dieser Isomeriegruppe hat A. F. Holleman[5]) aufgefunden.

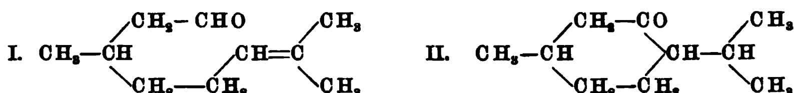
I. Phenylnitromethan	II. Isophenylnitromethan
	
flüssig, in freiem Zustande stabil; ohne Eisenchloridreaction; nicht direct salzbildend.	fest, in alkalischer Lösung stabil, frei labil; Eisenchloridreaction: rothbraun.

Alkali führt I in II über, welches letztere sich in freiem Zustande in I zurückverwandelt. Die von Hantzsch[6]) gezogenen Schlüsse und ihre Ausdehnung auf die Isomerie der Verbindungen $N_2O_2H_2$ leiten in das Capitel der „anorganischen Isomerie" über, deren Besprechung nicht hierher gehört. Ehe wir unserer Aufgabe näher treten, die einzelnen Unterarten von Isomerie zu beleuchten, wollen wir, wie im Vorjahre, eine kurze Schilderung der Constitutionsverhältnisse der Terpen- und Camphergruppe an dieser Stelle versuchen. Structur-, Orts-, Bindungs- und Raumisomeriefragen mufsten ja bei diesen Körpern unzertrennlich von einander berücksichtigt werden. Aufser den oben erwähnten Monographien von Heusler und Scholtz[7]) ist noch ein im November[8]) 1896 erschienenes Jahresreferat von W. Kerp zu nennen, in welchem Handels-, Patent- nnd wissenschaftliche Publicationen in gedrängter Kürze behandelt sind. — Der Besprechung der wichtigsten Ab- und Aufbaureactionen sei die Bemerkung vorausgeschickt, dafs die in der Terpenchemie oft bewährte spectrische

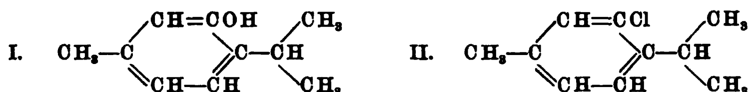
[1]) D. R.-P. 87932. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 745 (Ref.) — [2]) l. c. 26, 556, 911. — [3]) A. Hantzsch u. O. W. Schultze, l. c. 29, 699, 2251. M. Konowalow, l. c. 2193. — [4]) Aufser den citirten: J. U. Nef, l. c. 1218 und Liebig's Ann. d. Chem. 280, 263. Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 128. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2251, 3. Fufsnote. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 292, 340. — [7]) s. S. 114. — [8]) Chem.-Ztg. 20, 919.

Untersuchungsmethode[1]) manchmal zu anderen Resultaten führt, als die chemische Diagnose, besonders dann, wenn Tautomerisation in Betracht kommt. —

Aus der Gruppe der offenen und monocyklischen Repräsentanten sei zunächst die Isomerisation des Rhodinals (I) zu Menthon (II) angeführt[2]):

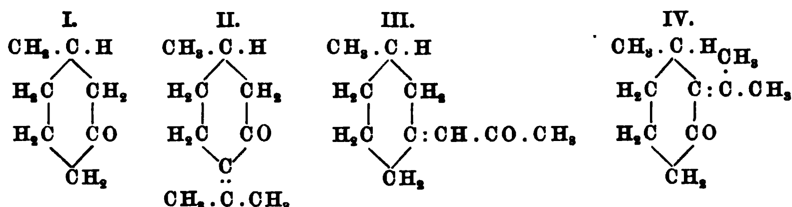


Die Constitution des Menthons ist durch die Ueberführung in Thymol[3]) (I) und durch die Verwandlung in 3-Chlorcymol (II)[4]):



gefestigt worden.

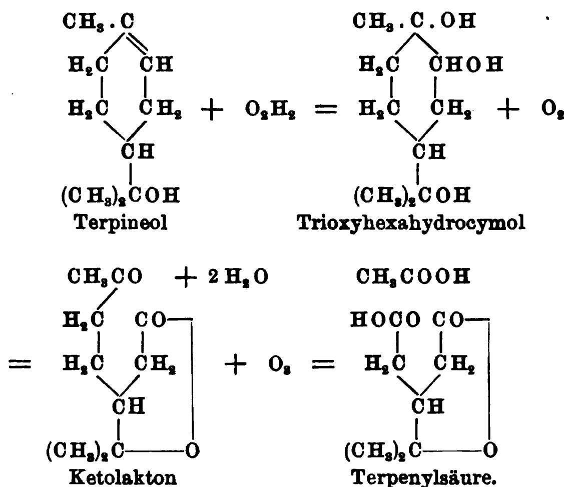
Die Isomerie der Pulegongruppe ist weiter geklärt worden durch die Synthese eines neuen Pulegons. O. Wallach[5]) hat nämlich aus dem Methylhexanon (I), welches er früher durch hydrolytische Spaltung des natürlichen Parapulegons (II) erhalten hatte[6]), durch Condensation mit Aceton ein Isomeres von II erhalten, für welches er die Symbole III (Pseudo-) und IV (Ortho-) discutirt:



Der Abbau des Terpineols wurde von demselben Autor[7]) mittelst folgender Zwischenproducte verfolgt:

---

[1]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2913. — [2]) Ph. Barbier und L. Bouveault, Compt. rend. 122, 737. — [3]) E. Beckmann und H. Eickelberg, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 418. — [4]) E. Jünger und A. Klages, l. c. 314. — [5]) l. c. 2955. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 289, 337. Vgl. hierzu A. v. Baeyer und B. Prentice, Ber. d. d. chem. Ges. 29. 1078. — [7]) Liebig's Ann. d. Chem. 291, 346.



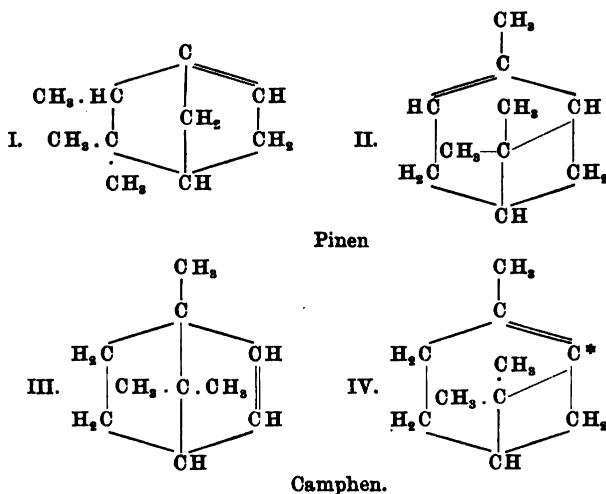
Die Constitution der Terpenylsäure (I) ist nun durch die von Fr. Mahla und F. Tiemann[1]) bethätigte Oxydation zu Terebinsäure völlig sichergestellt, da die letztere durch ihre Synthese und durch ihre Umsetzungen nur dem Schema II entsprechen kann. Zwischen beiden Säuren besteht also das Verhältnifs normaler Homologie:



Beide Säuren sind bekanntlich aus Pinen dargestellt worden, die erstere durch Oxydation mit Chromsäure, die letztere mittelst Salpetersäure. Durch vorsichtige Oxydation aber entstehen die schon im Vorjahre[2]) erwähnten Pinonsäuren, auf die wir sogleich zu sprechen kommen, da sie den Hauptpunkt in der Pinendebatte darstellen. Dafs dieser Körper den dicyklischen Systemen angehört, wird kaum mehr bestritten, ebenso wenig, dafs die Beziehungen zum Campher einfache sein müssen. O. Wallach[3]) rectificirte seine frühere Ansicht von dem Vorhandensein einer Parabindung im Pinen und hält die Formel I von Tiemann und Semmler[4]) für weniger wahrscheinlich als II:

---

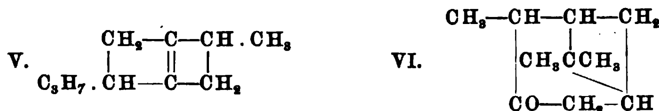
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 928. — [2]) Jahrb. 5, 134 (1895). — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 291, 363. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1351.



Pinen

Camphen.

Nach diesen Symbolen [II von Wagner begründet, von A. v. Baeyer acceptirt, III von A. Reychler[1]) abgeleitet] würden die Stammkörper im Verhältnifs der Bindungsisomerie stehen. Die IV-Lage der Doppelbindung in der Peripherie begegnet stereochemischen Bedenken, da hier die vier Affinitäten des mit * bezeichneten C zu sehr nach derselben Seite gedrückt erscheinen. — Ehe wir auf die zwischen A. v. Baeyer, G. Wagner und F. Tiemann stattgehabte Discussion über die Pinenfrage eingehen, müssen wir noch ergänzend anfügen, dafs W. A. Tilden[2]) speciell aus der Addition von vier Bromatomen den Schlufs zieht, das Pinen müsse folgendermafsen (V) gebaut sein:



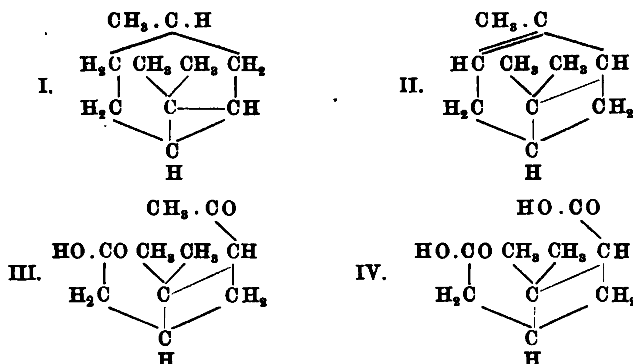
G. Wagner[3]) bleibt bei seiner obigen Pinenformel (II), freut sich über die Zustimmung A. v. Baeyer's[4]) und bezieht auch das Thujon (VI) auf die vier-sechsgliedrige Ringcombination[5]). —

Was wir der Meisterarbeit A. v. Baeyer's[6]) verdanken, ist wesentlich das Folgende:

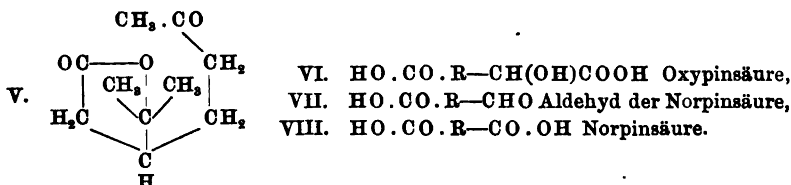
Während das Caron (I) sich dem Permanganat gegenüber wie eine gesättigte Substanz verhält, addirt es aus verdünnter

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 698, 1845. — [2]) Chem. News 74, 94; Journ. Chem. Soc. 69, 1009. — [3]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28, 89. — [4]) Jahrb. 5, 130 (1895). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 885. — [6]) l. c. 29, 1, 326, 1079, 1907, 2775.

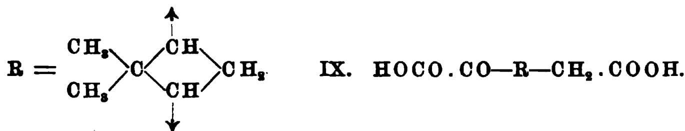
Schwefelsäurelösung leicht Wasser. Dabei tritt das Hydroxyl an den die beiden Methyle haltenden Kohlenstoff, es findet also eine Sprengung des dreigliedrigen Ringes statt:



Das Pinen (II) aber giebt bei vorsichtiger Ringsprengung durch Oxydation unter Conservirung des Vierer-Ringes die α-Pinonsäure (III) und weiterhin die Pinsäure (IV). Die α-Pinonsäure (III)[1]) läfst sich durch 50 proc. Schwefelsäure quantitativ in ein Lacton (V) umlagern, welches schon früher von O. Wallach[2]) durch Oxydation des Terpineols erhalten worden war. Hierbei findet also Sprengung des Vierer-Ringes statt:



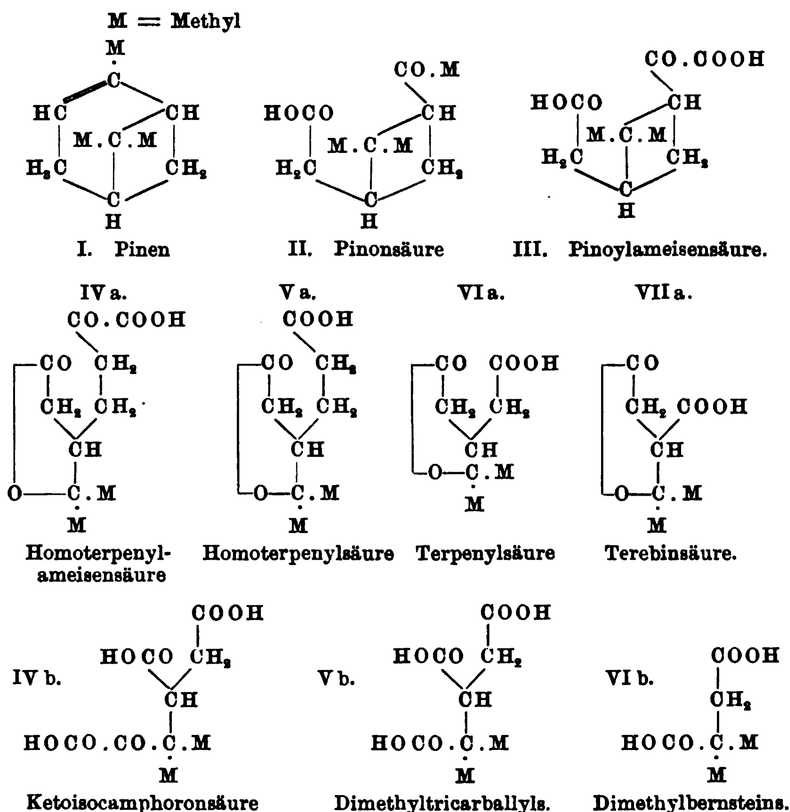
Durch das genauere Studium der Derivate VI bis VIII der Pinsäure (IV) ergab sich die relative Beständigkeit des Ringes:



In den Mutterlaugen der Pinonsäure (III) fand sich neuerdings noch eine Ketosäure, die Pinoylameisensäure (IX), die ihrerseits zu Pinsäure (IV) abgebaut werden konnte und die analog der Pinonsäure (III zu V) in ein Lacton überführbar ist. Nach-

[1]) l. c. 326. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 259, 322.

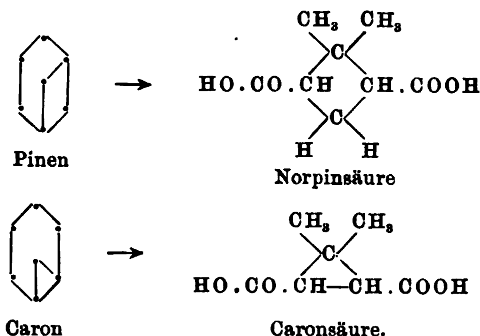
dem endlich der weitere Abbau der α-Pinon- und Pinoylameisensäure zur Norpinsäure, Terebinsäure und der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure geglückt war, kann die ganze Reihe von Verwandlungen ohne Annahme einer Umlagerung von der Wagner'schen Pinenformel abgeleitet werden, was folgende Uebersicht illustriren möge:



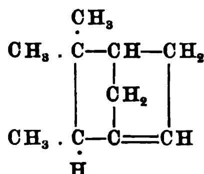
Aufser diesen Abbauproducten, in welchen die Ringbindungen schon zerstört sind, gelang es, wie oben angegeben, auch den einfachsten Repräsentanten des Vierer-Ringes, die Norpinsäure, „herauszuschälen“, und ebenso konnte das eingangs erwähnte Caron zur entsprechenden Caronsäure, dem Trimethylenderivate, abgebaut werden[1]):

---

[1]) l. c. 2801.



Nun sollte man glauben, Alles wäre klar und Widerspruch unmöglich, aber F. Tiemann[1]) beweist seinerseits, dafs die gleichen Abbauproducte auch im vollen Einklang stehen mit seiner Pinenformel, die den fünfgliedrigen Doppelring enthält:



Wir müssen es uns versagen, die interessante Gegenüberstellung der differirenden Beweisketten hier zu bringen. Voraussichtlich wird ja die Debatte fortgesetzt und das Jahr 1897 wird uns hoffentlich das synthetische Material zur gerechten Beurtheilung der Streitfrage liefern.

Die Tiemann'sche Campherformel hängt, wie wir im Vorjahre[2]) gesehen haben, ebenso wie die Bredt'sche, mit demselben Doppelringe zusammen, welchen Tiemann im Pinen annimmt. Die Begründung durch Abbau haben wir im vorigen Jahre ausführlich illustrirt. So viel auch neuerdings über Campher und seine Derivate gearbeitet wurde, wesentlich geändert hat sich nichts, so dafs eine kurze Charakterisirung der Richtung der einzelnen Forscher genügen möge.

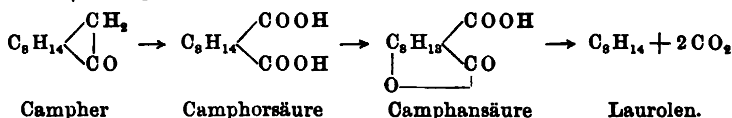
A. Angeli[3]) und E. Rimini[4]) studirten die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Campheroxim und analoge Oxime und stellten aufserdem Bromderivate dar.

O. Aschan[5]) beschrieb die Darstellung des Laurolens,

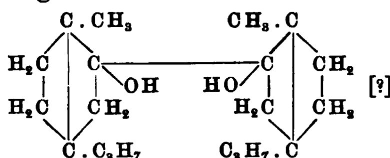
---

[1]) l. c. 3027; vgl. auch S. 529, 890, 2617. — [2]) Jahrb. 5, 133 (1895). — [3]) Gazz. chim. ital. 26 [2], 29, 34. — [4]) l. c. 45, 228. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 290, 186.

eines Kohlenwasserstoffs, C_8H_{14}, der wahrscheinlich den einen Kohlenstoffring des Camphers noch intact enthält:

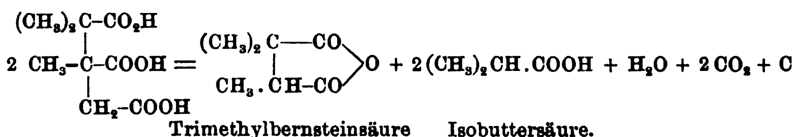


E. Beckmann[1]) hat eine Reihe von Derivaten des R-Campherpinakons dargestellt:

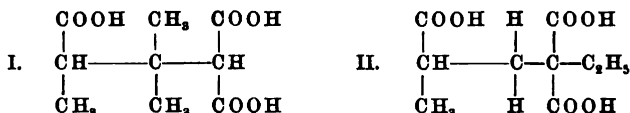


deren Constitution noch nicht aufgeklärt erscheint.

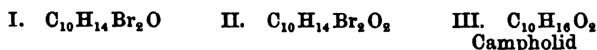
J. Bredt[2]) verfolgte die quantitative Spaltung der Camphoronsäure im Sinne folgender Gleichung:



Dafs die Camphoronsäure nicht die Tiemann'sche Formel (I) besitzen kann, geht nach Bredt u. a. daraus hervor, dafs sie sich beim Erhitzen anders verhält, als die von C. A. Bischoff[3]) studirte Aethylmethylcarboxyglutarsäure (II):



M. O. Forster[4]) hat die Umsetzungen des α-Dibromcamphers (I) studirt und dabei gefunden, dafs das Dibromcampholid (II) sich nicht mit der Tiemann'schen Campherformel



in Einklang bringen läfst.

M. Guerbet und A. Béhal[5]) leiten aus ihren Versuchen für die inactive Campholensäure die folgende Constitutionsformel ab, in welcher nur noch der Ort der Doppelbindung zweifelhaft sein soll:

---

[1]) l. c. 292, 1. — [2]) l. c. 55. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1050. — [4]) Journ. Chem. Soc. 69, 36. — [5]) Compt. rend. 122, 1493.

```
         CH2—C—CH3
        /      \\
CH3—CH          C—CH2—COOH
        \      /
         CH2—CH2
```

A. Haller[1]) stellte die Beziehungen fest zwischen Campholid (I) und Camphersäureanhydrid (II), die denen des Phtalids zum Phtalsäureanhydrid analog sind:

```
          CH2                          CO
I.  C8H14<   >O    <———    II.  C8H14<   >O
          CO                           CO
```

Das von ihm durch Reduction von II. erhaltene Campholid ist nicht identisch mit dem von Forster aus dem Bromkörper (s. o.) gewonnenen.

E. Jünger und A. Klages[2]) schliefsen aus ihren Versuchen über Halogenderivate des Camphens (I) und Hydrocamphens (II), dafs Isoborneol (IV) und seine Derivate Raumisomere des Borneols (III) sind:

```
              CH↘
     → H2C  /   |                 → CH                → CH(Br)
R =       | CH3.C.CH3;      I.  R   ||         II.  R   |
     → H2C  \   |                 → CH                → CH(Cl)
              C↗
              |
              CH3

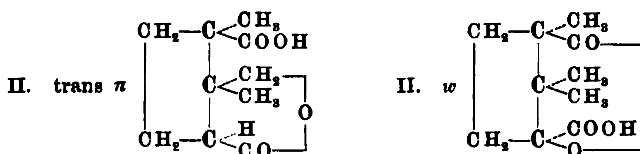
            H                      H
            .                      .
        →  C.H                 →  C.H
III.  R    |           IV.  R     |
        →  C.OH                →  C.H
            .                      .
            H                      OH
```

F. St. Kipping[3]) studirte Bromcamphersäuren (I) und ihre Umwandlungsproducte, von denen hier wenigstens die Camphansäuren (II) erwähnt werden sollen:

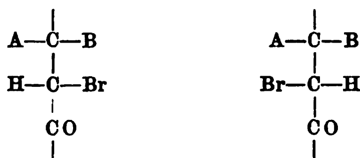
```
       CH2—C<CH3                 CH2—C<CH3
       |   |  COOH               |   |  COOH
I. π   |   C<CH2Br        I. w   |   C<CH3
       |   |  CH3                |   |  CH3
       CH2—C<H                   CH2—C<COOH
              COOH                      Br
```

---

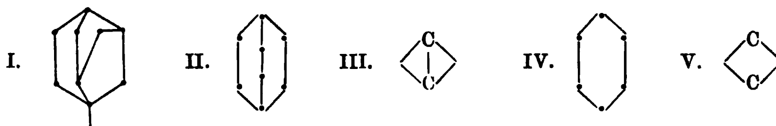
[1]) l. c. 293. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 545; vgl. hierzu A. Reychler, l. c. 900. — [3]) Journ. Chem. Soc. 69, 61, 913.



Derselbe Autor lehrte gemeinschaftlich mit A. Lapworth[1]) auch isomere π-Brom-α-nitrocampher kennen, für deren Isomerie die relative Raumlage des Bromatoms im Sinne der folgenden Typen herangezogen wird:



J. E. Marsh und J. A. Gardner[2]), die sich mit der Oxydation des Camphens beschäftigten, nehmen in diesem Körper einen Penta- und zwei Hexamethylenringe an, so dafs sie zu einer tridimensionalen Formel (I) kommen, in welcher die Ringatome auf der Oberfläche einer Kugel gelegen gedacht werden. Diese als „sphärische" zu bezeichnenden Formeln (z. B. II) leiten sich ebenso vom dreifach gebundenen Kohlenstoff (III) ab, wie A. v. Baeyer die gewöhnlichen cyklischen Formeln (z. B. IV) vom Aethylentypus (V) abgeleitet hat:



W. A. Noyes und E. B. Harris[3]) haben ebenso wie G. Oddo und G. Leonardi[4]) Derivate der Camphersäure: campholytische Säure, Nitrile u. a. studirt, J. Walker und J. Henderson[5]) elektrolysirten das alloäthylcamphersaure Kalium und schliefsen sich bei der Discussion der verschiedenen Formeln für Camphersäure dem Dictum O. Aschan's an, dafs keine der bisher aufgestellten Formeln vollständig im Einklang steht mit den Thatsachen. Wir schliefsen dieses Capitel mit dem Hinweis auf die Betheiligung F. Tiemann's an der Campherchemie, da es offenbar diesem Forscher neben L. Balbiano in erster Linie

---

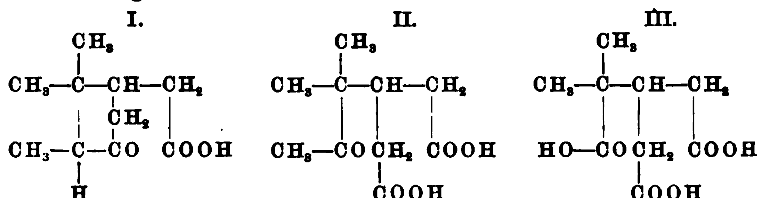
[1]) l. c. 304; vgl. auch l. c. 1546 und 1696. — [2]) l. c. 74, 88. — [3]) Amer. Chem. Journ. 18, 685, 692 und Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2326. — [4]) Gazz. chim. ital. 26 [1], 405. — [5]) Journ. Chem. Soc. 69, 748.

zu danken ist, dafs man die alten Versuche, auch die Campherkörper in die Zwangsjacke des Sechsecks zu pressen, aufgegeben hat und die Erkenntnifs neuartiger cyklischer Combinationen in die Discussion zog.

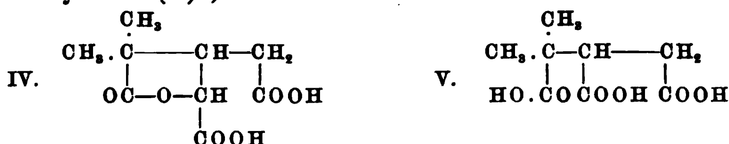
Für die Constitution der Isocamphoronsäure (I) ist ihre Ueberführung[1]) in Diaterpenylsäure (II) von Wichtigkeit:



Die Beziehungen zwischen Pinen und Campher, die wir oben[2]) hervorhoben, kehren auch wieder bei den aus diesen Körpern entstehenden Säuren[3]). Aufser Studien über stickstoffhaltige Derivate (Campheroxim, Campholennitril, Camphylamin, Campholensäureamid u. a.) theilt F. Tiemann noch mit, dafs die α-Campholensäure dieselben Producte bei der Aboxydation mit Permanganat liefert, wie die Pinonsäure. Hier mögen zur Illustrirung seiner Auffassung über die Ueberführung der l-Pinonsäure (I) in Isoketocamphersäure (II) und in Isocamphoronsäure (III) die folgenden Schemate gezeichnet werden:



Dazu kommen endlich Isocamphoransäure (IV) und Dimethyltricarballylsäure (V)[4]):



Zucker—Terpene—Alkaloide: das ist die Reihenfolge, in der einst der Historiker die grofsen Mühen, die auf die Erforschung der Constitutionsverhältnisse der Pflanzenkörper verwendet wurden, verzeichnen wird. Obwohl die Typen, die noch neu gefunden werden müssen für die Alkaloidconstitution, noch nicht so syste-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2612. — [2]) S. 128, 131. — [3]) F. Mahla und F. Tiemann, l. c. 2807, 3006. — [4]) Vgl. oben S. 130.

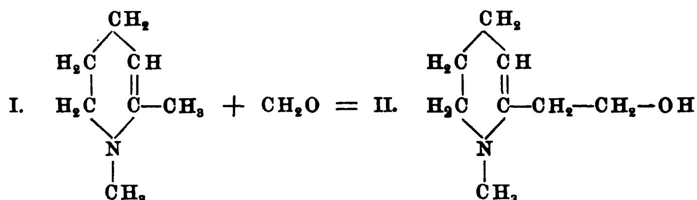
matisch geklärt sind, wie die Ringcombinationen der Terpene, kann doch auch jetzt schon einiges Lehrreiche aus diesem Gebiete für den Isomeriebegriff herausgeholt werden. Das soll an einigen Beispielen hier gezeigt werden, während die Uebersicht über die Hauptarbeiten im Alkaloidgebiete, wie im Vorjahre unten bei der Revue über die einzelnen Körperfamilien gegeben werden wird.

Zu den altbekannten dicyklischen Combinationen mit zwei gemeinschaftlichen Ringgliedern sind, wie wir bei den Camphern und Terpenen gesehen haben, auch Symbole mit drei beiden Cyklen angehörigen Gliedern discutirt worden. Aehnliches gilt für gewisse Pflanzenbasen. Nach neueren kryoskopischen Messungen [1]) hat es den Anschein, als ob in der That im Tropanin (I) und Granatanin (II) nicht einkernige Derivate mit Seitenketten vorliegen, sondern bicyklische Gebilde:



Es treten nämlich ähnliche abnorme Depressionen auf, wie sie für Tetrahydrochinolin beobachtet wurden. Das Granatinschema steht zu den Campherformeln Bredt's und Tiemann's im selben Verhältnifs, wie Chinolin zu Naphtalin.

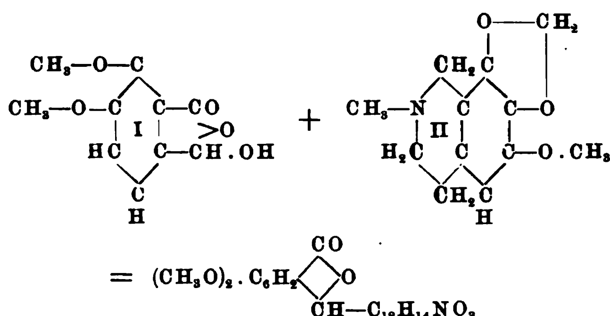
Zu den bekannten Isomeren des Tropins [2]): „Pseudo-, Meta- und Para-“ ist noch das von A. Lipp [3]) aus Methyltetrahydropicolin (I) mittelst Formaldehyd erzeugte n-Methyltetrahydro-α-oxyäthylenpyridin (II) gekommen:



Ein isomeres Narcotin (Schwefelsäurereaction: nicht citronengelb, sondern carmin) hat C. Liebermann [4]) aus Opiansäure (I) und Hydrocotarnin (II) erhalten:

---

[1]) F. Garelli, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2973. — [2]) A. Ladenburg, l. c. 24, 1619. — [3]) Liebig's Ann. d. Chemie 294, 136. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 183.



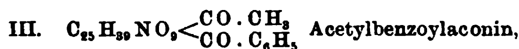
Welches der drei fett gedruckten Methylene des Hydrocotarnins die Verkettung eingeht, ist noch zweifelhaft. Jedenfalls ist das neue Isonarcotin nicht identisch mit dem im Opium vorkommenden Isomeren, dem Gnoskopin von H. und T. und H. Smith[1]).

Das Pseudoaconitin, das Alkaloid von Aconitum ferox, ist nach den Analysen und der Hydrolyse (s. die folgende Gleichung), welche M. Freund und R. Niederhofheim[2]) ausgeführt haben, kein Isomeres des Aconitins ($C_{34}H_{47}NO_{11}$), sondern entspricht dem Ausdruck I:



$$\text{(I) } C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O = CH_3COOH + \text{(II) } C_{34}H_{47}NO_{11}$$

Die neben Essigsäure auftretende neue Base (II) (Picropseudoaconitin) ist, wie man sieht, mit Aconitin isomer. Letzteres (III) steht aber zum Pseudoaconitin (IV) in dem durch folgende Symbole gekennzeichneten Verhältnifs:



$$\text{III. } C_{25}H_{39}NO_9{<}^{CO\,.\,CH_3}_{CO\,.\,C_6H_5} \text{ Acetylbenzoylaconin,}$$



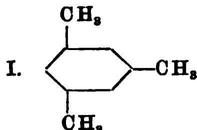
$$\text{IV. } C_{25}H_{37}NO_8{<}^{CO\,.\,CH_3}_{CO\,.\,C_6H_3(OCH_3)_2} \text{ Acetylveratroylanhydroaconin.}$$

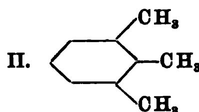
Orts- und Bindungsisomerie.

Unwillkürlich drängt sich auch bei diesem Capitel der Name Kekulé's auf, da ja diesem Forscher die Grundlage zu danken ist, auf welcher die in der Capitelüberschrift stehenden Begriffe sich aufbauen. Die oft ventilirte Frage, ob Orthoderivate des Benzols in zwei Modificationen auftreten, ist wieder einmal experimentell verneint worden, wenigstens konnte C. Gräbe[3]) trotz vieler Versuche, die von W. T. H. Howe[4]) beschriebene β-Modification der Phtalsäure nicht erhalten, ebenso H. L. Wheeler[5]).

[1]) l. c. 26, Ref. 593. — [2]) l. c. 29, 852. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2802. — [4]) Americ. Chem. Journ. 18, 390. — [5]) l. c. 829.

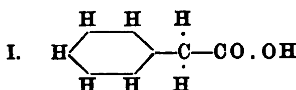
Die für die Benzolfrage ferner wichtige Entstehung von Trimethylderivaten aus Aceton ist durch Versuche von A. Lucas[1]), V. Meyer und W. Molz[2]) dahin geklärt worden, dafs primär nur das symmetrische Mesitylen (I) entsteht. Das von Lucas daneben „nachgewiesene“ Hemimellitol (II):

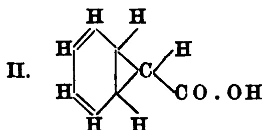




bildet sich erst während der „Beweisreactionen“ durch Verschiebung der Methylgruppen. Dadurch werden auch die von A. Hantzsch[3]) veröffentlichten Speculationen über die Constitution des Benzols hinfällig.

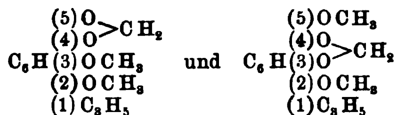
Eine eigenthümliche Isomerie eines Benzolmonosubstitutes scheint die bei der Phenylessigsäure (I) obwaltende zu sein. E. Buchner[4]) erhielt nämlich aus Diazoessigester und Benzol eine Pseudophenylessigsäure, die er durch den Ausdruck II symbolisirt:





Bemerkenswerth erscheint, dafs bei der Oxydation dieser Säure Terephtalsäure erhalten wird.

Neue Ortsisomere des Anethols[5]), die Beziehungen zwischen Chrysin und Dioxyflavon[6]), ferner die für die Farbentechnik besonders wichtigen Dioxynaphtaline[7]), Naphtylaminsulfosäuren[8]) endlich die Bromnitroveratrumsäuren von Th. Zincke und Br. Francke[9]) seien erwähnt als Beleg dafür, wie experimentell ergiebig dieses Feld noch immer ist. Dafs bei Auffindung von Isomeren manchmal auch der Zufall mitspielt, sehen wir an dem Beispiel des Apiols. Für dieses lassen die Studien von G. Ciamician und P. Silber[10]) die Wahl zwischen den Formeln:

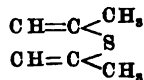


---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 953, 2884. — [2]) l. c. 1397, 2831. — [3]) l. c. 958. — [4]) l. c. 106. — [5]) Ch. Moureu, Compt. rend. 123, 60. — [6]) P. Friedländer und H. Rüdt, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 878, vgl. Capitel: Theer- und Farbenchemie. — [7]) l. c. 1609. — [8]) l. c. 1978. — [9]) Liebig's Ann. d. Chemie 293, 175. — [10]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1799.

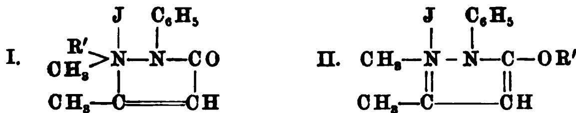
Nun hat sich ergeben, daſs auſser dem aus Petersilie stammenden Apiol auch ein Isoapiol und zwar aus Dillöl erhalten wird. Es bleibt indeſs die Frage offen, welchem der obigen Schemate die Isomeren entsprechen.

Für das Theerthioxen[1]) hat K. Keiser nachgewiesen, daſs es ebenso, wie das Xylol im Theer in mehreren Isomeren auftritt, unter denen bisher die 1, 4-Verbindung:

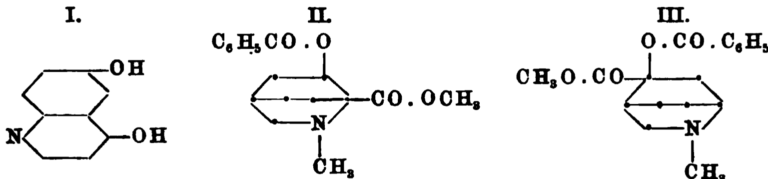


durch Ueberführung in ein Sulfonamid mit dem synthetischen Thioxen identificirt wurde.

Das Auftreten isomerer Antipyrinjodalkylate ist nach L. Knorr[2]) darauf zurückzuführen, daſs die Addition von Jodalkylèn nicht zu den primär zu erwartenden normalen Additionsproducten (I) führt, sondern „Pseudo"derivate des Typus II entstehen:



Zu den bisher bekannten 11 ortsisomeren Dioxychinolinen (theoretisch sind 21 möglich) ist ein neues gekommen, welches F. Hirsch[3]) aus Chininsäure gewonnen hat. Es entspricht der folgenden Formel I:



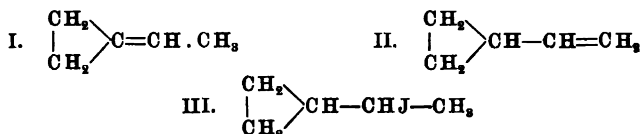
Ob das neue α-Cocaïn (II) von R. Willstätter[4]), dem die anästhetische Wirkung des echten Cocaïns (III) abzugehen scheint, dem gezeichneten ortsisomeren Typus entspricht, ist noch nicht sichergestellt.

Einige Beispiele von **Bindungsisomerie** mögen dieses Capitel abschlieſsen.

G. Gustavson[5]) hat das Aethylidentrimethylen (I) und das Vinyltrimethylen (II):

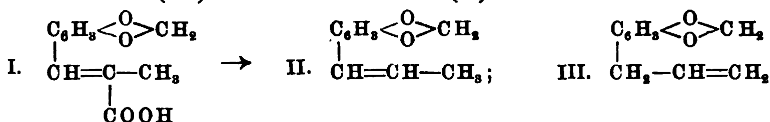
---

[1]) Jahrb. 5, 138 (1895). — [2]) Liebig's Ann. d. Chemie 293, 5. — [3]) Monatshefte f. Chemie 17, 341. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2216. — [5]) Journ. f. prakt. Chemie 54, 104.



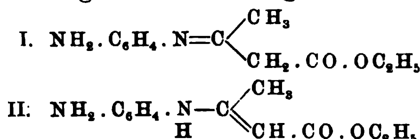
mit einander verglichen. Aus dem Jodadditionsproduct (III) von II entsteht durch alkoholisches Kali die Verbindung I. Diese scheint Brom langsamer zu addiren als II und neigt zur Polymerisation. —

Ch. Moureu[1]) hat aus Methylenhomokaffeesäure (I) das dem Safrol (III) isomere Isosafrol (II) erhalten:



Die von C. L. Reimer und W. Will[2]) im Rüböl aufgefundene Rupinsäure ist nach J. Zellner[3]) ein Bindungsisomeres der Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Sie zeigt die Elaïdinreaction nicht.

Aus o-Phenylendiamin und Acetessigester läfst sich unter noch nicht ganz aufgeklärten Versuchsbedingungen ein stabiler (Schmelzpunkt 85° I.) und ein labiler (Schmelzpunkt 59° II.) substituirter Amidocrotonsäureester erhalten, für welchen O. Hinsberg und P. Koller[4]) Bindungsisomerie als möglich annehmen:



Für die Deutung der Isomerie kämen aber wohl auch stereochemische Ueberlegungen in Betracht, denn für beide Typen sind, wie wir im nächsten Capitel sehen werden, Repräsentanten der Raumisomerie aufgefunden worden.

Stereoisomerie.

I. Typus des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

a) Optisch active Körper.

Die Frage nach dem Zusammenhange der verschiedenen physikalischen Eigenschaften mit der Configuration und

---

[1]) Compt. rend. 122, 792. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2385. — [3]) Monatsh. f. Chemie 17, 309. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1501.

Constitution der Verbindungen ist durch zahlreiches werthvolles Material eingehend beleuchtet worden. So kam J. Traube[1]) zu der Anschauung, dafs die activen Formen, sowie die entsprechende inactive Form der optischen Isomeren gleiches oder annähernd gleiches Molekularvolumen haben, nicht associirende Flüssigkeiten, wie Kohlenwasserstoffe, Ester u. s. w., können im flüssigen Zustande keine racemischen Verbindungen bilden. Ob bei associirenden Flüssigkeiten, wie Hydroxylverbindungen, Verbindung oder Gemenge vorliegt, mufs die Krystallform, Contraction, thermische Ausdehnung, Wärmetönung und Löslichkeit entscheiden.

P. Walden[2]) leitet aus dem Beobachtungs- und Literaturmaterial folgende Sätze ab: 1. Die Hemiëdrie ist nur eine häufige, aber keine nothwendige Begleiterscheinung der optischen Activität gelöster Substanzen. — 2. Rechts- und Linksform haben gleiche Affinitätsconstanten, Dichte, Löslichkeit und Schmelzpunkt[3]). — 3. Die racemische Form hat zwar die gleiche Affinitätsconstante, aber bald höheren, bald niedrigeren, bald gleichen Schmelzpunkt wie die activen Formen. — 4. Der höher schmelzenden Form entspricht die geringere Löslichkeit und das geringere Molecularvolumen.

Auf die zwischen den genannten Autoren stattgehabte Discussion[4]) kann hier nur hingewiesen werden.

Wie das Drehungsvermögen durch Ortsisomerie beeinflufst wird, zeigte Ph. A. Guye[5]) an mehreren Amyläthern von Benzolderivaten. Im Einklange mit den Ansichten von P. Frankland und F. M. Wharton[6]) fand er, dafs die Activität sinkt in der Reihenfolge:

$$\text{Para} > \text{Meta} > \text{Ortho}.$$

Andere Amylester studirte P. Walden[7]) und äufserte sich über den Einflufs der Doppelbindung dahin, dafs dieselbe gegenüber der einfachen die optische Drehung bedeutend stärkt, der Einflufs der dreifachen Bindung auf die optische Wirkung ist analog dem der zweifachen, aber geringer.

Ungewöhnlich grofs zeigte sich die Activität bei den β-Naphtalinderivaten.

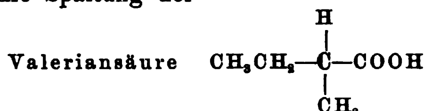
Was die Erscheinung der Birotation betrifft, so sei hier angeführt, dafs die Hypothese „von Umlagerungen stereochemischer Natur" zuerst von E. O. von Lippmann[8]) schärfer präcisirt wurde. Seine Ansicht kommt ebenso wie manche ähnliche auf den von mir eingeführten Begriff der dynamischen

---

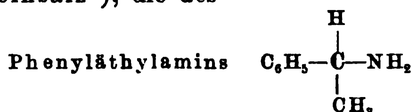
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1394. — [2]) l. c. 1706. — [3]) Vgl. hierzu F. St. Kipping und W. J. Pope, Proc. Chem. Soc. 1895, p. 39. — [4]) l. c. 2447 und 30, 98. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1137. — [6]) Journ. Chem. Soc. 69, 1309. — [7]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 377, 569. — [8]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 203.

Isomerie heraus. Derselbe Begriff scheint mir auch nöthig für die Erklärung der sogenannten molekularen Modificationen der Galactose (α, β, γ), der Xylose (α, β), der Rhamnose (α, β, γ), der Lactose (α, β, γ) und der Glucose[1] (α, β, γ).

Von speciellen Beobachtungen über neue active Substanzen erwähnen wir die Spaltung der



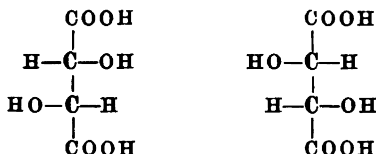
durch das Brucinsalz[2], die des



mittelst des Bitartrates[3].

Neue active Derivate der Aepfel- und Milchsäure (Aether) haben Th. Purdie und S. Williamson[4] beschrieben.

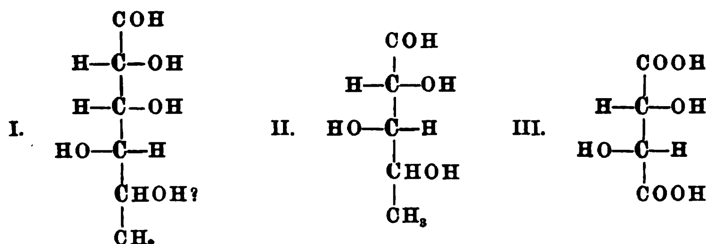
Unter den Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen nahm von Anfang an die Weinsäure die wichtigste Stelle ein. Bot sie doch seiner Zeit Pasteur den historischen Ausgangspunkt für seine bahnbrechenden Arbeiten. Aufser dafs W. Marckwald[5] ein bequemes Verfahren zur Darstellung der Linksweinsäure angegeben und P. Frankland und F. M. Wharton[6] die isomeren o-, m-, p-Ditoluylweinsäurederivate studirt haben, legte E. Fischer[7] den Schlufsstein im Gebäude der Zuckergruppe durch den Nachweis, dafs der Rechtsweinsäure, von der ja alle stereochemischen Betrachtungen über die Zuckerkörper ihren Ausgang genommen haben, von den beiden Configurationssymbolen



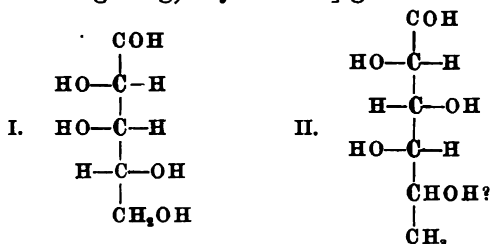
das erstere zukommt. Der experimentelle Nachweis beruht auf dem Abbau der Rhamnose (I) über die Methyltetrose (II) zur d-Weinsäure (III):

---

[1]) Vgl. C. Tanret, Bull. soc. chim. [3] 15, 195, 349, sowie Compt. rend. 122, 86 u. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 324 (E. Fischer). — [2]) O. Schütz und W. Marckwald, l. c. 53. — [3]) J. M. Lovén, l. c. 2313. — [4]) Journ. Chem. Soc. 69, 818. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 42. — [6]) Journ. Chem. Soc. 69, 1309; s. oben S. 139. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1377.

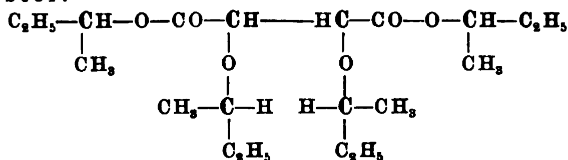


Demselben Autor verdanken wir ferner die Bekanntschaft einer neuen Pentose, der auf bewährtem Wege [Xylose, Xylonsäure (Pyridinumlagerung): Lyxonsäure] gewonnenen Lyxose (I)[1]):



ferner der Isorhamnose (II)[2]), endlich zweier Methylmannoside[3]), von denen man nach Belieben aus der inactiven wässerigen Lösung die beiden optisch activen oder die racemische Verbindung erhalten kann. Hierbei handelt es sich nur um relativ geringfügige Temperaturunterschiede, da die Umwandlungstemperatur zwischen 8° und 15° liegt. Beschliefsen wollen wir diese Gruppe mit dem Hinweis auf die Ankündigung der Synthese des Rohrzuckers aus Kaliumlävulosat und Acetochloridhydrose[4]).

Die optische Superposition[5]) hat Ph. A. Guye in Gemeinschaft mit Ch. Goudet[6]) beim Divalerylweinsäureisamylester:

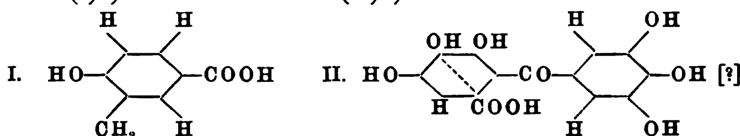


nunmehr bis zu einem Körper mit sechs asymmetrischen Kohlenstoffatomen getrieben und das Drehungsvermögen: $[\alpha_D] = +11{,}32$ in guter Uebereinstimmung mit dem berechneten $= 12{,}34$ gefunden.

---

[1]) l. c. 581. — [2]) l. c. 1961. — [3]) l. c. 2927. — [4]) L. Marchlewski, Ref. d. Chem.-Ztg. 20, 455. — [5]) Jahrb. 3, 128 (1893). — [6]) Compt. rend. 122, 932.

Auf die Erörterung der Frage, ob m-Methyl-p-oxybenzoësäure (I)[1]) und Gerbsäure (II)[2]):



wirklich activ sind, wie die unten citirten Autoren behaupten, kann hier nicht näher eingegangen werden. Nur so viel sei erwähnt, dafs Schiff selbst die obige Formel der Gerbsäure mit asymmetrischem Kohlenstoff für unhaltbar erklärt und eine andere nicht aufzustellen vermag.

Eine besondere Gruppe von activen Substanzen stellen die Basen mit ringförmiger Structur dar, für welche A. Ladenburg[3]) bekanntlich eine besondere Isomerie bei asymmetrischem Stickstoff in Combination mit asymmetrischem Kohlenstoff begründen will. Da die Frage experimentell noch nicht systematisch geklärt ist, müssen wir uns vorläufig mit dem Hinweis auf die neueren Angaben über Pipecolin-[4]), Coniin-[5]) und Hexahydrochinolinsäuren[6]) begnügen, wollen aber besonders hervorheben, dafs die Isomeriefrage der Chinaalkaloidderivate nach W. Königs[7]) sich durch die verschiedene räumliche Lagerung des Hydroxyls und der drei übrigen Atomgruppen, welche mit dem asymmetrischen Kohlenstoff verbunden sind, beantworten läfst, was schon von Skraup und Würstl[8]) vermuthet und auch in der Cinchoninformel von Miller und Rhode[9]) ausgedrückt wurde. Auf die Tropinliteratur kommen wir noch in der Revue über stickstoffhaltige Verbindungen zu sprechen.

b) Optisch inactive Körper.

I. Offene Ketten.

Zwei Modificationen hat H. Fournier[10]) vom Tetrabromhexan:

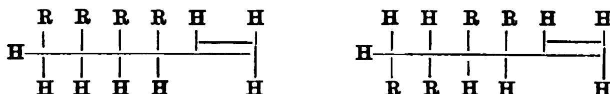


$$CH_3.CH_2CHBr.CHBr.CHBr.CH_2Br,$$

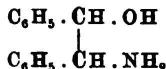
ferner G. Griner[11]) von den Tetrabromüren (R=Br) und Tetrolen (R=OH) der folgenden Typen erhalten:

---

[1]) L. Rügheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1967. — [2]) H. Schiff, Chem.-Ztg. 20, 866. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2710, 2719. — [4]) W. Marckwald, l. c. 43, 1293. — F. Mende, l. c. 2887. — [5]) R. Wolffenstein, l. c. 1956, 1959. A. Ladenburg, l. c. 2706. — [6]) E. Besthorn, l. c. 2662. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 374. — [8]) Monatsh. f. Chem. 10, 229. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1063. — [10]) Bull. soc. chim. [3] 15, 403. — [11]) Conférences de chimie (s. o.) 1896, p. 253.

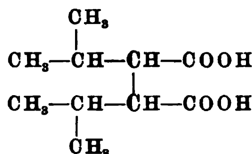


Als Raumisomere des Schemas



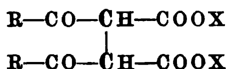
bezeichnet E. Erlenmeyer jun.[1]) die aus Benzoinoxim einerseits und aus Benzaldehyd und Glycocoll andererseits entstehenden Verbindungen (Schmelzp. 161° bezw. 129 bis 130°). Dabei sind Andeutungen für eine dritte „polymorphe“ oder isomere Form vorhanden.

Aus den umfassenden Studien von K. Auwers[2]) und seinen Schülern über Alkylbernstein- und Glutarsäuren[3]) heben wir mit Rücksicht auf unseren Raum nur die eine Thatsache hervor, dafs im Gegensatz zu allen anderen symmetrisch dialkylirten Bernsteinsäuren die Diisopropylverbindung



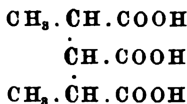
nur in einer Modification auftritt und zwar, nach der leichten Anhydrisirbarkeit zu schliefsen, in der maleïnoiden: wieder ein höchst charakteristischer Beweis für den dynamischen Einflufs der Häufung von Methylgruppen an „kritischen“ Stellen (1—6)!

Die längst erwartete[4]) Raumisomerie der Diacidylbernsteinsäurederivate:



hat nunmehr L. Knorr[5]) für Diacetyl- und Dibenzoylderivate an mehreren Beispielen nachgewiesen.

Die Dimethyltricarballylsäure

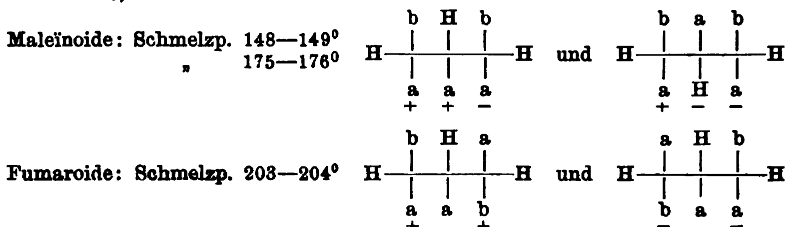


existirt nach N. Zelinsky und N. Tschernoswitow[6]) in drei in-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 295. — [2]) s. S. 122. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 292, 132. — [4]) S. Jahrb. 1, 120 (1891). — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 293, 72. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 333, 617.

activen Formen, die folgenden Schematen entsprechen (a = COOH; b = CH_3):

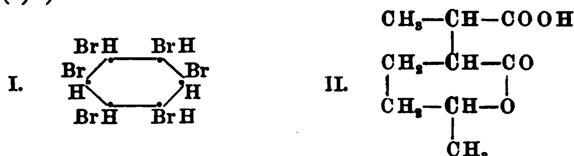
Maleïnoide: Schmelzp. 148—149°
„ 175—176°



Fumaroide: Schmelzp. 203—204°

II. Ringe.

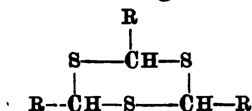
Analog dem Hexachlorid lassen sich auch beim Benzolhexabromid (I)[1]) zwei Modificationen isoliren:



von denen die hochschmelzende „trans"-Form regulär krystallisirt, während die ihr entsprechende Chlorverbindung dem hexagonalen System angehört.

Die Methylcarbocaprolactonsäuren (II) hat E. Hjelt[2]) in zwei Formen erhalten, und zwar entstehen aus den entsprechenden raumisomeren Methylallylbernsteinsäuren jedesmal beide Lactone: „meso" mit 80, „para" mit 20 Proc. Ausbeute.

Eine systematische Erforschung der Trithioaldehyde:



hat E. Wörner[3]) durchgeführt und dabei u. A. nachgewiesen, dafs nur dann, wenn R „positive" oder indifferente Radicale sind, die Raumisomerie auftritt, bei negativen R aber nur die niedriger schmelzende Form entsteht.

II. Typus der Aethylenbindung.

J. Traube[4]) ist der Ueberzeugung, dafs das Molekularvolumen Schlüsse auf die Configuration zulasse. Bei den Natrium-

---

[1]) W. R. Orndorff und V. A. Howells, Amer. Chem. Journ. 18, 312. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1860. — [3]) l. c. 139. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 290, 43.

salzen der folgenden sechs Paare ist die mittlere Differenz der Werthe[1]) V_m zwischen „trans“ und „cis“ die folgende:

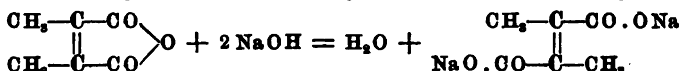
Isocroton-Croton	+ 1,1
Dibromisocroton-Croton	+ 0,3
Zimmt-Allozimmt	+ 1,3
Furfuracryl-Allo	+ 2,1
Fumar-Maleïn	+ 4,5
Mesa-Citracon	+ 4,7

Die cis-Verbindung hat daher ein kleineres Volumen als die trans-Verbindung.

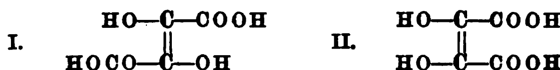
A. Michael[2]) dagegen ist der Meinung, dafs der jetzige Zustand der Configurationslehre bei ungesättigten Verbindungen ein derartiger sei, dafs die Aufstellung von Configurationen für die Zimmtsäurederivate nicht ernstlich genommen werden könne.

Von wichtigeren Repräsentanten erwähnen wir die folgenden:

R. Fittig hat die oft vergeblich gesuchte Dimethylfumarsäure, Schmelzp. 240°, aus der Pyrocinchonsäure dargestellt[3]):

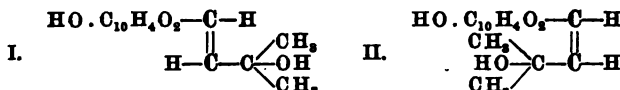


H. J. H. Fenton[4]) machte ausführliche Mittheilungen über die als Oxydationsproducte der Weinsäure zu betrachtenden Dioxyfumar- und Maleïnsäuren:



I entsteht aus II beim Behandeln mit Eisessig-Bromwasserstoff.

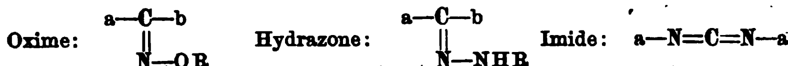
S. C. Hooker[5]) unterscheidet das Lomatiol (I), den färbenden Bestandtheil von australischer Lomatia, vom Isolomatiol (II) als raumisomer:



Letztere Verbindung erhielt E. H. Rennie[6]) durch Behandeln von Dehydrolapachon mit heifser, wässeriger Kalilauge.

III. Typus der Gruppe C=N.

Es handelt sich wie früher um die drei Arten:



[1]) Jahrb. 5, 159 (1895). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 54, 112. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1842. — [4]) Journ. Chem. Soc. 69, 546; vgl. Jahrb. 5, 157 (1895). — [5]) l. c. 1882. — [6]) l. c. 67, 649, 784.

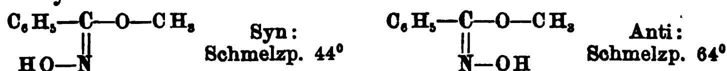
In Bezug auf die erstere Classe äufserte sich Ch. M. Luxmoore[1]) dahin, dafs die Unbeständigkeit der Antiform bei den Benzaldoximsalzen nicht von der Masse des Säureradicales herrühren könne, sondern dafs eher die gröfsere Löslichkeit der Antiform ihre Umlagerung in die Synform veranlasse.

Die Isomerie des Hydroxyloxamides und des Oxalenmonamidoxims will A. F. Holleman[2]) durch die Raumformeln:



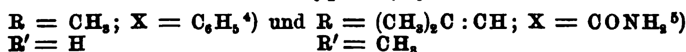
ausgedrückt wissen und motivirt dies, da die directe Umwandlung nicht geglückt ist, aus den Zersetzungsproducten.

Sehr merkwürdig sind die Verhältnisse bei den Methylbenzhydroximsäuren:



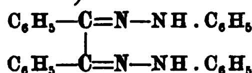
da aufser diesen Formen noch eine dritte (Schmelzp. 101°) existirt von gleicher Molekulargröfse. Dabei finden eigenthümliche Umwandlungen statt. A. Werner[3]) glaubt, dafs die dritte Form einen Fall von „physikalischer" Isomerie (auf den festen Zustand beschränkter Polymerie) darstelle.

Aufser Vertretern der Typen (Hydrazon und Semicarbazon):



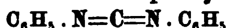


sind auch die Benzilosazone[6]):



in zwei Modificationen erhalten worden.

Zur Vervollständigung des im Vorjahre[7]) gebrachten Materiales über die Isomerie der Carbodiphenylimide:



mufs angeführt werden, dafs C. Schall gegenüber W. v. Miller und J. Plöchl nicht zugiebt, die sogenannte γ-Modification sei ein Gemisch der α- und β-Form[8]).

---

[1]) l. c. 69, 182. — [2]) Recueil trav. chim. Pays-Bas 15, 148. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1150. Vgl. auch A. Werner und J. Subak, l. c. 1153. — [4]) E. Fischer, l. c. 29, 793. — [5]) M. Scholtz, l. c. 613. — [6]) G. Minunni und E. Rap, Gazz. chim. ital. 26 [1], 444. — [7]) Jahrb. 5, 151 (1895). — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 270 und Journ. f. prakt. Chem. 53, 139.

IV. Typus der Gruppe N=N.

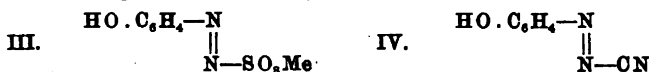
Im weiteren Verlaufe der Begründung der Diazoraumisomerie charakterisirten D. Gerilowski und A. Hantzsch[1]) die saure Natur des Syn- und Antidiazocomplexes durch Bestimmung der Leitfähigkeit der isomeren Natriumsalze der Diazosulfanilsäuren und geben folgende Scala für die zunehmende Stärke der sauren Natur:



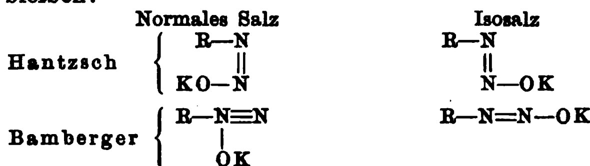
Das Diazonium (I) wird von A. Hantzsch[2]) mit Ammonium oder Kalium verglichen. Es ist bei Abwesenheit von Säureionen höchst unbeständig (analog NH_4) und verwandelt sich durch Hydroxylionen (Alkali) in Syndiazo (II):



Die Diazophenolsalze werden als echte Oxydiazoniumsalze (I) aufgefafst, die freien Diazophenole aber dem Typus II eingereiht, während Diazophenolsulfonate (III) und -cyanide (IV) Antiverbindungen sein sollen[3]):



Die Diazometallsalze, deren Isomerie überhaupt E. Bamberger[4]) nicht für genügend experimentell begründet hält, waren wieder Gegenstand einer experimentellen Controverse[5]), die lediglich dazu geführt hat, dafs die folgenden Ansichten gegenübergestellt bleiben:



Mit Kaliumsulfit liefern beide Salze dasselbe benzoldiazosulfosaure Salz[6]).

Vom p-nitrodiazobenzolsulfosauren Kalium



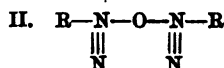
haben die citirten Autoren drei (?) Modificationen erhalten.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 743, 1075. — [2]) l. c. 1067. — [3]) A. Hantzsch und W. B. Davidson, l. c. 1523. — [4]) l. c. 446. — [5]) l. c. 564 und 1059. — [6]) E. Bamberger und E. Kraus, l. c. 1833.

Die Isodiazosalze liefern Isodiazohydroxyde (I), während die normalen Salze gelbe Diazoanhydride (II) geben[1]):



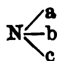


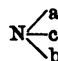
E. Bamberger[2]) schliefst seinerseits die Discussion mit der Erklärung, dafs man über die Formelbeziehung der „isomeren" Diazometallsalze gar nichts Bestimmtes weifs und dafs ihm von allen möglichen Erklärungsversuchen der stereochemische am aussichtslosesten erscheint.

In wohlthuender Objectivität hat C. W. Blomstrand[3]) die ganze Diazofrage historisch kritisch erläutert. Seine Abhandlungen können Jedem wärmstens zur Lectüre empfohlen werden, der sich ein klares Bild über den ganzen Streit machen will. Ehrlich gesteht der Autor subjectiv, dafs es ihm in seiner zweiten Arbeit hauptsächlich darauf ankam, nachzuweisen, dafs die Stereotheorie der Diazokörper nicht haltbar sei und dafs aus dem Kampfe Bamberger als Sieger hervorgegangen sei. Wir unsererseits glauben nicht an Frieden, sondern höchstens an Waffenstillstand und tragen kein Bedenken, auszusprechen, dafs räumliche Beziehungen in der Diazogruppe ebensogut wie in anderen Gruppen werden nachzuweisen sein — vielleicht unter Modification der Hantzsch'schen Ansichten, sicher aber in dem Sinne, dafs die Aufklärung der Atombewegungen auch Licht auf die Frage werfen wird, von welchen relativen Lagen der Schwingungsbahnen hängt die Möglichkeit des Fixirens labiler Formen ab, von welchen Collisionen derselben aber werden die eintretenden Zersetzungen verursacht? In diesem Sinne arbeitet, wie wir noch unten sehen werden, wieder der Kohlenstoff vor und der Stickstoff wird ihm — wohl oder übel — folgen müssen.

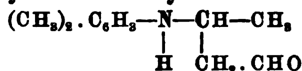
V. Anderweitige Typen.

Auf die mehrfach schon früher von den verschiedensten Autoren discutirte Isomeriemöglichkeit:





beziehen W. v. Miller und J. Plöchl[4]) die beiden Modificationen des β-Butyraldehydoaminoxylols:

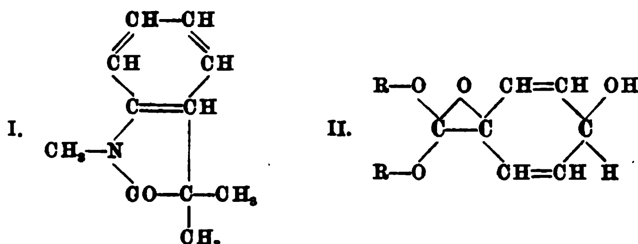


---

[1]) l. c. 446, 1383. — [2]) Schlufserklärung, l. c. 1388. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 53, 169 und 54, 305. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1462.

In der That sprechen die mitgetheilten Beobachtungen für Raumisomerie. Ob aber an dieser der „asymmetrische" Stickstoff allein schuld ist, oder erst seine Combination mit dem in der Verbindung enthaltenen asymmetrischen Kohlenstoff, läfst sich zur Zeit wohl nicht mit Sicherheit sagen.

Das Indolinonderivat (I)[1]:



existirt in zwei monomolekularen monotropen Formen: Schmelzp. 25° (labil) und Schmelzp. 50° (stabil). Hier wie beim Acetylaurin (II)[2] (labil: Schmelzp. 144 bis 147°, stabil: Schmelzp. 170 bis 172°) liegen offenbar besondere Combinationen vor, ebenso wie bei den „Dypnopinacolinen"[3], deren Isomeriezahl zur Zeit schon neun beträgt.

Tautomerie.

Der Grundgedanke[4], dafs die Tautomerie nichts Anderes als eine feinere Art der Isomerie ist, bricht sich mehr und mehr Bahn. Schon jetzt können mehrere Fälle namhaft gemacht werden, in denen es gelungen ist, die den beiden Formelmöglichkeiten entsprechenden Verbindungen zu isoliren[5]. Dahin gehören z. B. die Orthosulfobenzoësäurechloride J. Remsen's[6], die nach ihren Umsetzungen den beiden folgenden Formeln entsprechen:



ebenso die analogen Anilide[7]. Ferner sind hierher zu rechnen die Isomeriefälle der Formylphenylessigäther[8], der Tri-

[1]) K. Brunner, Monatsh. f. Chem. 17, 272. — [2]) J. Herzig, l. c. 197. — [3]) M. Delacre, Bull. de l'Académie royale de Belgique [3] 32, Nr. 7, 9, 10. — [4]) Vgl. C. A. Bischoff, Jahrb. 2, 132 (1892); J. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1723. — [5]) Jahrb. 3, 141 (1893). — [6]) Amer. Chem. Journ. 18, 792. — [7]) J. Remsen und J. R. Hunter, l. c. 818. — [8]) Jahrb. 5, 157 (1895).

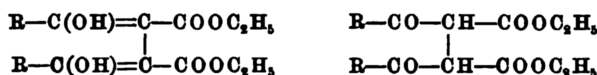
ketone und des Mesityloxydoxaläthers. Ueber diese Gruppe von Verbindungen, denen die strittigen Typen:



zu Grunde liegen, sind inzwischen ausführliche Mittheilungen von L. Claisen, W. Wislicenus und J. W. Brühl[1]) erfolgt, in welchen auch das physikalische Verhalten der einzelnen Modificationen und ihre Uebergänge besonders berührt werden. Wir können aus der Fülle des Materiales nur folgende charakteristische Beobachtung[2]) anführen. Aus der Alkalilösung des sogenannten Formylphenylessigesters fällt Kohlensäure die Enolform (I), Schwefelsäure dagegen die Aldoform (II):

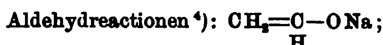


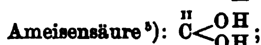
Ausführlich hat ferner L Knorr[3]) die Tautomerieverhältnisse der Diacylbernsteinsäurederivate untersucht und gleichfalls die Enol- und Ketoformen:



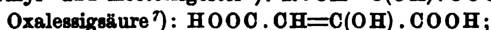
in bestimmten Repräsentanten einzeln erhalten können. Dieser Autor definirt bei dieser Gelegenheit tautomere Substanzen als solche Gemische isomerer Verbindungsformen, deren Temperatur oberhalb der „Stabilitätsgrenzen" der einzelnen Bestandtheile liegt.

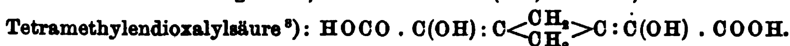
Specialerörterungen haben ferner für folgende Fälle stattgefunden:











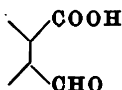
Auch bei Ringgliedern werden bekanntlich Desmotropieerscheinungen angenommen, so neuerdings von G. Gregor[9]) bei der Monoäthyl-β-resorcylsäure:

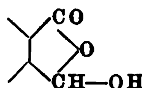


Eine andere Gruppe von Fällen sind die o-Aldehydsäuren:

---

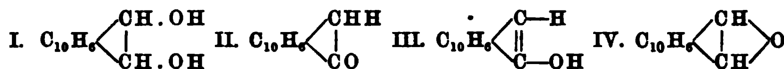
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 291, 25—226. — [2]) W. Wislicenus, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 742; vgl. A. Hantzsch, l. c. 2266. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 293, 70. — [4]) P. C. Freer, Amer. Chem. Journ. 18, 558. — [5]) l. c. 564. — [6]) A. Michael, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1798. — [7]) l. c. 1793. — [8]) O. Kaltwasser, l. c. 2280. — [9]) Monatsh. f. Chem. 17, 228.



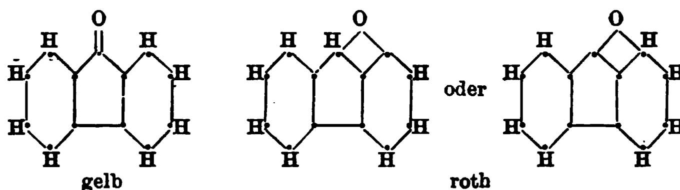


Hier handelt es sich nicht allein um das Wandern eines Wasserstoffatoms, sondern auch um Schliefsung bezw. Oeffnung eines Ringes, wie in dem am Eingang dieses Capitels beschriebenen Falle der Isomerie der Sulfobenzoylchloride. Aber bei den Aldehydosäuren[1]) tritt die Isomerie vorläufig erst bei den Derivaten, bezw. den Reactionen zu Tage.

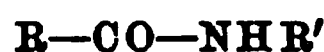
In einem gewissen Zusammenhange mit diesen Typen stehen ferner die Formeln des aus Acenaphtylenglycol (I) statt des erwarteten Methyläthers erhaltenen Ketons (II), welches nach neuen Untersuchungen von C. Gräbe und J. Jequier[2]) nicht etwa den Formen III und IV entspricht:

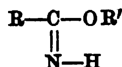


Vom Typus II und IV leiten sich die Constitutionsschemata ab, welche W. Kerp[3]) für das gelbe Diphenylenketon und seine gleichfalls bei der Destillation von diphensaurem Kalk entstehende rothe „Pseudo"-Form annimmt:



In allen vorstehenden Beispielen handelt es sich um die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Bekanntlich werden aber auch für Stickstoffverbindungen Desmotropien construirt. So will A. Lachman[4]) die Säureamide[5]) auf Grund ihrer verschiedenen Reactionen in die beiden Classen





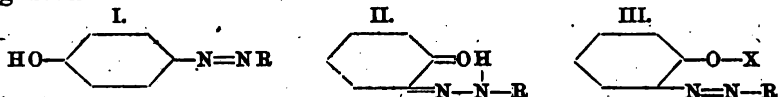
eingetheilt wissen.

K. Auwers[6]) erklärt die Paraoxyazokörper für Hydroxylverbindungen (I), die Orthooxyazokörper dagegen auf Grund der

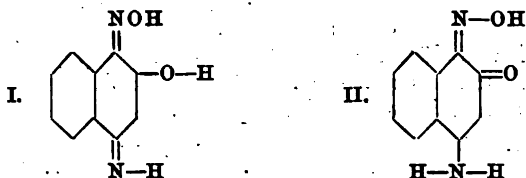
---

[1]) C. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 175, 2030; R. Glogauer, l. c. 2036; K. Nencki, l. c. 187. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 290, 195. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 232. — [4]) Amer. Chem. Journ. 18, 602. — [5]) Siehe Jahrb. 2, 130 (1892). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2361 und Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 368.

kryoskopischen Messungen für Hydrazone von Orthochinonen (II). Ihre Salze oder Aether können dagegen der Stammform III angehören:

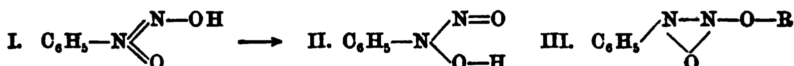


Fehlen hier einstweilen die den Formeln I und II entsprechenden beiden Isomeren, so glauben F. Kehrmann und M. Hertz[1], dafs die den beiden Typen



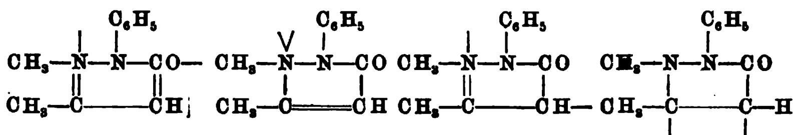
entsprechenden Verbindungen in den von ihnen erhaltenen Modificationen des Oxynaphtochinonoximimids vorliegen: I. roth, alkalistabil; II. hellgelb, säurestabil.

Auch für Körper mit zwei direct verketteten Stickstoffatomen wird Tautomerie discutirt, so von A. Angeli[2] für das Phenylnitrosohydroxylamin:



wozu E. Bamberger und Th. Ekecrantz[3] noch die dritte Form (III) gesellen, die ihrer Meinung nach im Methylester vorliegt.

Wir beendigen dieses Capitel mit dem Hinweis, dafs die von uns stets befürwortete Hereinziehung der Atombewegungsvorstellung von L. Knorr[4] im Falle der Antipyrintautomerie bethätigt wurde. Der genannte Autor giebt für diesen Körper folgende Bilder der periodisch sich wiederholenden Aenderungen der Valenzverhältnisse:

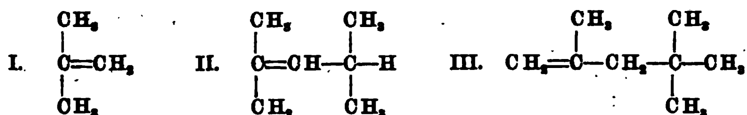


[1] Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1415. — [2] l. c. 1885. Vgl. Jahrb. 5, 152 (1895). — [3] Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2413. Vgl. hierzu P. N. Franchimont und H. Umbgrove, Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 211. — [4] Liebig's Ann. d. Chem. 293, 34.

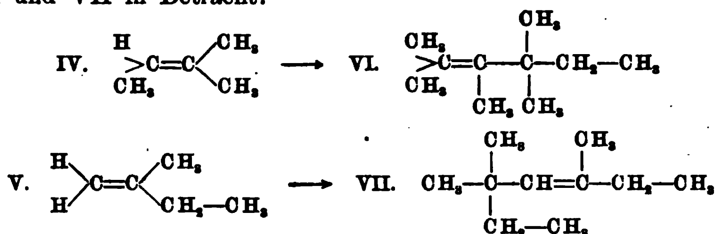
Polymerie.

Die Erscheinungen der Polymerisation harren noch immer einer systematischen experimentellen Bearbeitung. Nur durch Einzelbeobachtungen wird ab und zu ein Streiflicht auf die eine oder andere Gruppe geworfen, besonders aber macht sich das Fehlen einer „Arbeitshypothese" bemerkbar, die es gestatten würde, die mannigfaltigen Vorgänge unter einen Begriff zu bringen. Die altbekannte Polymerisationsfähigkeit der Olefine hat neuerdings J. Kondakow[1]) aufzuklären begonnen und durch synthetische Versuche folgende Erfolge erzielt:

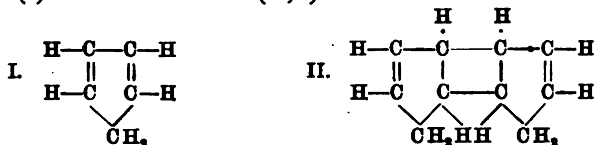
Das aus Isobutylen (I) entstehende Octylen scheint die Structur II zu besitzen:



Bestätigt sich dies, so wäre es eine interessante Verification meiner dynamischen Hypothese, denn in II sind die Collisionen (1, 1—5, 5) geringer als in III (1, 1, 1—5, 5). Beim sogen. Trimethyläthylen (IV) liegen die Verhältnisse complicirter, da diesem Körper das Isomere V beigemengt ist. Für die Bimeren, die Decylene, kommen nach Kondakow die Constitutionsformeln VI und VII in Betracht:

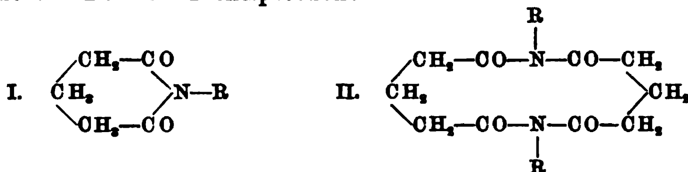


Sehr interessant ist der leicht und spontan stattfindende Uebergang des im Steinkohlentheer nachgewiesenen Cyklopentadiens (I) in sein Bimeres (II)[2]):



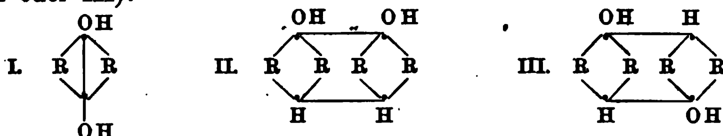
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 54, 443—468. — [2]) G. Krämer und A. Spilker, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 552.

Hier, wie im folgenden Falle, kann man an die Aufhebung der Spannungsverhältnisse im Ringe[1]) denken. K. Auwers[2]) fand neuerlich, daſs die Anile und Tolile der Glutarsäuren nur mittelst Acetylchlorid aus den Anilsäuren in der monomolekularen Form I entstehen, daſs aber beim Kochen der Anilsäuren, besonders im Vacuum, Bimere entstehen, die vielleicht der Formel II entsprechen:



Die letzteren zeichnen sich namentlich durch ihre schwerere Verseifbarkeit aus.

Für den Uebergang des Anthranols (I) in das Dianthranol (II oder III):



geben W. R. Orndorff und C. L. Bliſs[3]) der Formel III den Vorzug, einmal, weil in ihr die gleichen Gruppen (OH) so weit als möglich von einander entfernt sind, und dann, weil das Modell dieses Symbols eine monokline Symmetrie zeigt, während sich für II eine orthorhombische ergiebt. In der That gehören die Krystalle des Dianthranols dem monoklinen System an. Ob man aber mit den Autoren annehmen darf, daſs hier wegen des hohen Molekulargewichtes die Krystallsymmetrie durch die der chemischen Molekel bestimmt wird, erscheint vorläufig kaum zulässig, da bisher die hier und da behaupteten stereochemischen Beziehungen zu den Krystallsystemen nicht haben aufrecht erhalten werden können.

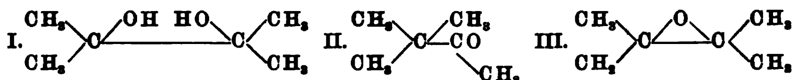
Schlieſslich soll erwähnt werden, daſs K. Auwers und K. Orton[4]) bei ihren kryoskopischen Untersuchungen über substituirte Phenole die Frage erörterten, ob das normale Verhalten der (nicht associirten) Orthoderivate im Gegensatze zu den associirenden Körpern mit freien Orthostellen, auf die Raumerfüllung der Substituenten zurückzuführen sei, daſs aber eine Beantwortung noch nicht erzielt wurde.

[1]) C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 780. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 292, 196. — [3]) Amer. Chem. Journ. 18, 464. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 337.

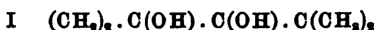
Umlagerungen.

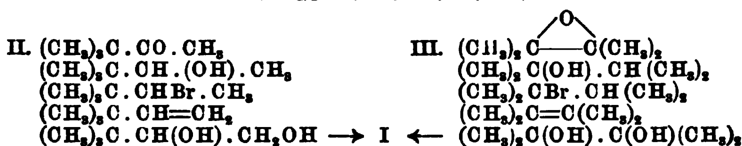
A. Aenderung des Structurortes.

Eine Wanderung der Methylgruppe wird bekanntlich für den Uebergang des Pinakons (I) ins Pinakolin (II) angenommen:



M. Delacre[1]) plaidirt nun neuerdings für die symmetrische Form III, da sie die Rückverwandlung in I im Sinne der folgenden Additions- und Abspaltungsphasen glatter erkläre als II:





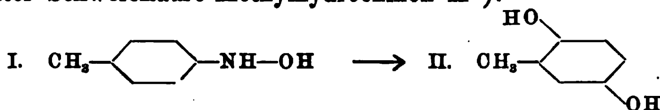
Die den Typen II und III entsprechenden isomeren Tetraphenylderivate, β- und α-Benzpinakolin, sind neuerdings als von gleichem Molekulargewicht erkannt worden[2]). Die Aufklärung der hier obwaltenden Wanderungen der Phenylgruppe wird erst zu erreichen sein, wenn der wahre Benzhydroläther



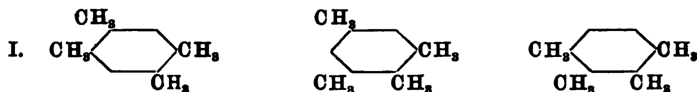
bekannt sein wird.

Wie leicht unter gewissen Umständen Substituenten im Benzolkern ihren Platz wechseln, geht aus folgenden Beispielen hervor:

Paratolylhydroxylamin (I) giebt beim Stehenlassen mit verdünnter Schwefelsäure Methylhydrochinon II[3]):



Durol(I) liefert mit Harnstoffchlorid unter gewissen Bedingungen Carbonsäureamide aller drei Isomeren[4]):



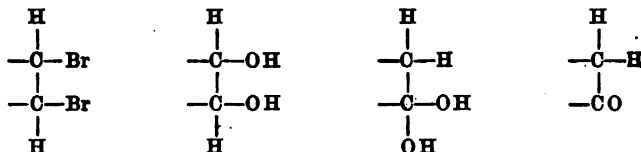
---

[1]) Compt. rend. hebd. séances de l'Academie des sciences 122, 1202; 123, 245. — [2]) H. Klinger und C. Lonnes, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2158. — [3]) E. Bamberger, l. c. 29, 2568. — [4]) V. Meyer, K. Wöhler, L. Gattermann, l. c. 2572.

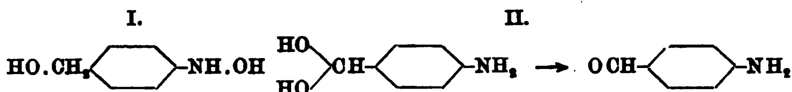
Wanderungen des Jodatomes finden gleichmäfsig beim Nitriren des p-Jodanisols und des p-Jodphenetols statt[1]):



Hydroxylwanderungen hat man anzunehmen bei der Entstehung von Ketonen[2]) aus Dibromiden:



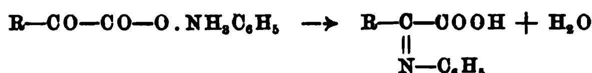
Ferner beim Uebergang des p-Hydroxylaminbenzylalkohols (I) in Amidobenzaldehyd (II)[3]):



Sehr eigenthümlich erscheinen die von L. Claisen[4]) mitgetheilten Umlagerungen der Aether (I) in Ketone (II), die sich unter zwei Atmosphären Druck vollziehen:



Wanderungen stickstoffhaltiger Gruppen sind mehrfach beobachtet worden. So gehen nach L. Simon[5]) die Anilinsalze von α-Ketosäuren in die Anilsäuren über:



J. Remsen und A. M. Muckenfufs[6]) nehmen an, dafs p-Sulfaminbenzoësäure bei 285° im Sinne der Schemata



umgelagert wird.

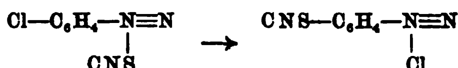
Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Ueberganges von Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen:

---

[1]) F. Reverdin, l. c. 2592. — [2]) A. Hesse, D. R.-P. 88 224. Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 815. — [3]) Kalle u. Co. D. R.-P. 89 601, l. c. 1195. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2931. — [5]) Ann. chim. et physique [7] 9, 505. — [6]) Americ. Chem. Journ. 18, 250.



haben H. Goldschmidt und R. U. Reinders[1]) begonnen und nachgewiesen, dafs die Umlagerung durch den elektrolytisch dissociirten Antheil der Säure, resp. durch die in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen bewirkt wird. Die Umlagerung von Halogendiazorhodaniden deuten A. Hantzsch und B. Hirsch[2]) folgendermafsen:

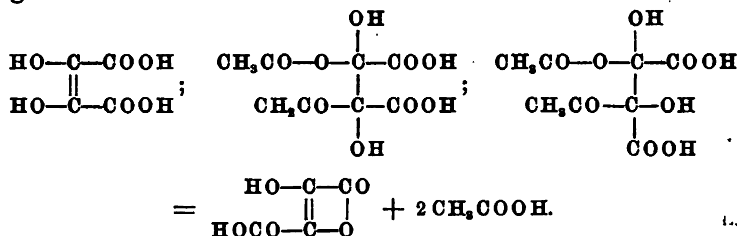


B. Aenderung des Raumortes.

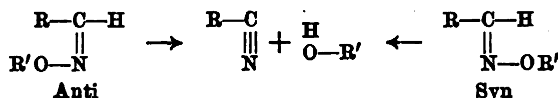
J. Wislicenus[3]) beobachtete, dafs geringe Mengen Brom (Jod nicht) im Sonnenlichte Isocrotonsäure, Angelika- und Maleïnsäure in die trans-Formen umlagern:



Die Bildung eines Lactons aus der Dioxymaleïnsäure[4]) beim Behandeln mit Eisessig-Bromwasserstoff deutet H. J. H. Fenton[5]) folgendermafsen:



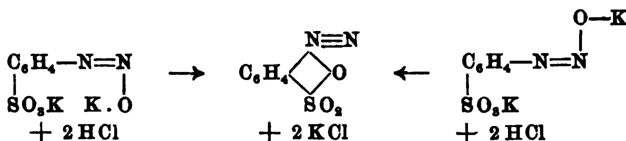
Nach G. Minunni und D. Vassallo[6]) verhalten sich die raumisomeren Oxime gegen trockenes Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur gleich:



Es mufs daher vor der Spaltung eine Umlagerung der Anti- in die Synform angenommen werden, wie wohl auch im folgenden Falle.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1369, 1899; vgl. hierzu: Wanderungen der Diazogruppe. C. Schraube und M. Fritsch, l. c. 287. — [2]) l. c. 947. — [3]) Referat: Zeitschr. f. phys. Chemie 21, 515. — [4]) s. o., S. 145. — [5]) Journ. Chem. Soc. 69, 561. — [6]) Gazz. chim. ital. 26 [1], 465.

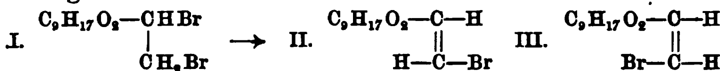
D. Gerilowski [1]) fand, dafs Salzsäure das Synsalz der o-Diazobenzolsulfosäure mit unmefsbarer, das Antisalz mit mefsbarer Geschwindigkeit in die Diazoniumsäure zurückverwandelt:



Für die dereinstige Aufklärung der Configuration der Chinin- und Cinchoninkörper ist es von Bedeutung, dafs neuerdings W. Königs und A. Husmann [2]) die Richtigkeit der weit verbreiteten Ansicht, Chinin und Conchinin, Cinchonin und Cinchonidin stellten stereoisomere Paare dar, durch die Umlagerung des Cinchonins mittelst amylalkoholischen Kalis in Cinchonidin bewiesen haben.

Abspaltungen.

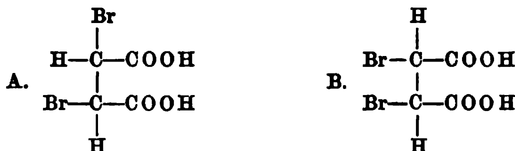
Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Undecylensäuredibromid I führt nach F. Krafft [3]) zu zwei Säuren, von denen die sub III configurirte gegen alkoholisches Kali relativ beständig ist:



Die quantitative Zersetzung der beiden Dibrombernsteinsäuren durch Wasser wurde von W. Lossen und W. Riebensahm [4]) genauer verfolgt.

Die Zersetzungsprocesse sind die folgenden:

I. BrH und HOCO.CH:CBr.COOH
II. BrH und CO_2 und CH_3COH
III. BrH und HOCO.CH(OH).CH(OH).COOH.



Es hat sich ergeben, dafs der Procefs I bei Säure A erheblich stärker, die Processe II und III geringer als bei der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1075. — [2]) l. c. 2185. — [3]) l. c. 2239. — [4]) Liebig's Ann. d. Chemie 292, 309.

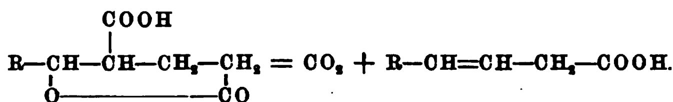
Säure B stattfinden. Bei letzterem Procefs liefert ferner die Säure A vorwiegend Mesoweinsäure, die Säure B vorwiegend Traubensäure.

Die Abspaltung von Kohlensäure aus der Essig-, Propion- und Isobuttersäure unter dem Einflusse des Lichtes



hat H. Fay[1]) an den Uransalzen genauer verfolgt.

Die δ-Lacton-γ-carbonsäuren[2]) verlieren bei der Destillation Kohlensäure und gehen in γ-δ ungesättigte Säuren über:



Die bei vielen substituirten Benzolcarbonsäuren beobachtete Abspaltung von Kohlensäure hat W. Vaubel[3]) besprochen und dabei folgende Regeln aufgestellt, die sich auf die Reduction von Nitro- und Dinitrobenzoldicarbonsäuren erstrecken:

1. Eine Abspaltung der Carboxylgruppe, bezw. ein Ersatz durch Wasserstoff findet nicht statt, wenn sich eine Nitro- oder Carboxylgruppe in Metastellung zu derselben befindet, wobei jedoch der schützende m-Substituent zur „anziehenden" Nitro- bezw. Aminogruppe in p-Stellung stehen mufs.

2. Ist dies nicht der Fall, so findet eine Abspaltung nur dann statt, wenn sich zwei negative Gruppen (COOH und NO_2) in den Orthostellungen oder in Ortho- und Parastellung zur Carboxylgruppe befinden. Also bei der Reduction der Beispiele I bleiben die COOH Gruppen erhalten, bei der Kategorie II dagegen wird CO_2 abgespalten:

I.

COOH	NO_2	NO_2
1	3	5
1	2	5
1	3	6

COOH	COOH	NO_2
1	3	5

II.

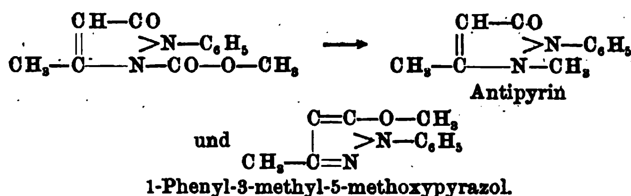
COOH	NO_2	NO_2
1	2	4
1	2	6

COOH	COOH	NO_2	NO_2
1	2	3	—
1	2	4	—
1	2	3	5
1	2	3	6

Bei dem Zerfall des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-carbonsäuremethylesters[4]) sucht die nachbleibende Methylgruppe zwei Orte auf:

---

[1]) Americ. Chem. Journ. **18**, 270. — [2]) Fr. Fichter, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2367. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. **53**, 549 und 556. — [4]) R. Himmelbauer, l. c. **54**, 186.



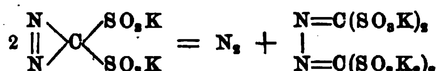


Die Abspaltung doppelt gebundener Stickstoffatome findet bekanntlich bei der Sandmeyer'schen Reaction der Diazokörper statt:

$$C_6H_5N_2Cl = N_2 + C_6H_5Cl.$$

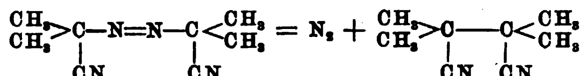
F. Ullmann[1]) macht darauf aufmerksam, daſs man sich das hierzu erforderliche Kupferchlorür am besten aus der sogen. „Kupferbronze“ des Handels herstellt, die auch die Gattermann'sche „Kupferpaste“ ersetzen kann.

Nach H. v. Pechmann[2]) zerfällt das diazomethandisulfosaure Kalium beim Erhitzen im Sinne der Gleichung:



und liefert so das Kaliumsalz der Azinmethandisulfosäure.

J. Thiele und K. Heuser[3]) erhielten durch Erwärmen des Azoisobutyronitrils das Tetramethylbernsteinsäurenitril:



Weniger durchsichtig als die im Vorstehenden beschriebenen Spaltungen ist der Uebergang des benzoësauren Natriums unter dem Einfluſs des elektrischen Stromes in eine Verbindung $C_5H_6O_2Na$[4]), sowie die Bildung von Leucimid $C_6H_{11}NO$ aus pflanzlichen Eiweiſskörpern[5]).

Additionen.

1. Anlagerung von Wasser.

Von den Regeln, die Th. Salzer[6]) anläſslich seiner Entwickelung einer „Krystallwassertheorie“ aufgestellt hat, interessirt uns hier die sechste, nach welcher die organischen zwei-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1878. — [2]) l. c. 2161. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 290, 12. — [4]) W. Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 514, 663; 3, 3. — [5]) H. Ritthausen, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2109; R. Cohn, l. c. 1785. — [6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 441.

basischen Säuren, bei denen die Carboxyle sehr nahe an einander liegen, wasserarme Salze, liefern und dafs der Wassergehalt der Salze erhöht wird, wenn sich andere Atomgruppen zwischen die die Carboxyle verkettenden lagern. Die maleïnoiden Säuren geben wasserärmere Salze als die fumaroiden. Ferner ist bemerkenswerth, dafs bei den Calciumsalzen der substituirten Benzoësäuren die Orthokörper fast durchgängig nur 2 Mol., die Paraverbindungen aber mehr Wasser binden. Salzer giebt hierfür auch eine stereochemische Erklärung.

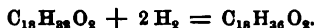
Der Einflufs von Orthosubstituenten wurde auch erkannt bei der Anlagerung von Wasser an die Nitrile. Manche derselben gehen ja leicht in Säuren, andere nur in Säureamide über. Dafs die Wasseraddition bei zwei Orthosubstituenten zwar schwierig eintritt, aber doch z. B. durch 72stündiges Kochen mit alkoholischem Kali erreicht werden kann, zeigte V. Meyer[1]) am Cyanmesitylen:



Die entgegenstehende Angabe von F. W. Küster und A. Stallberg[2]) ist demnach nicht richtig.

2. Anlagerung von Wasserstoff.

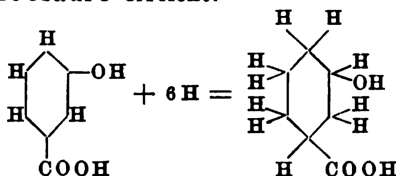
A. Arnaud[3]) konnte durch Jodwasserstoff sowohl die Stearolsäure als die ihr isomere Taririsäure in Stearinsäure überführen:



$$C_{18}H_{32}O_2 + 2\,H_2 = C_{18}H_{36}O_2.$$

Die Taririsäure ist bekanntlich[4]) aus dem Samen von Tariri (Picramnia sp., Simarubeaceae) von Guatemala gewonnen worden.

Die Herstellung eines gesättigten Ringes mittelst Natrium und Amyl-(auch Aethyl-)alkohol hat neuerdings F. Coblitz[5]) bei der m-Oxybenzoësäure erreicht:

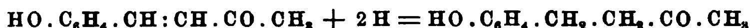


Auch auf elektrolytischem Wege läfst sich, wenigstens bei den stickstoffhaltigen Ringen, Aehnliches erzielen. So erhielt F. B. Ahrens[6]) aus Pyridin Piperidin (95 Proc.), aus Picolin Pipecolin. Dagegen lieferten Chinolin und Chinaldin nur Tetrahydroproducte.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 834. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 278, 208. — [3]) Compt. rend. 122, 1000. — [4]) l. c. 114, 79. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 291, 298. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 577.

Im folgenden Falle, den C. Harries und G. Busse[1]) beobachteten:



$HO.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3 + 2H = HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.CH_3$

liegt ein neues Beispiel[2]) dafür vor, dafs man die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen unter Umständen eher durch Wasserstoff sättigen kann, als die Doppelbindung in der Gruppe C=O[3]).

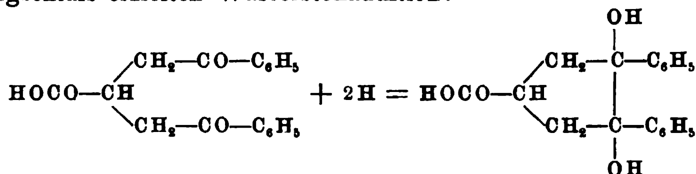
Schliefslich seien für die Addition von Wasserstoff an letztere Gruppe folgende neue Beispiele angeführt:

V. Meyer und C. Sohn[4]) erhielten bei der Oxydation von Mesitylglyoxylsäure durch Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Flüssigkeit die Trimethylmandelsäure:

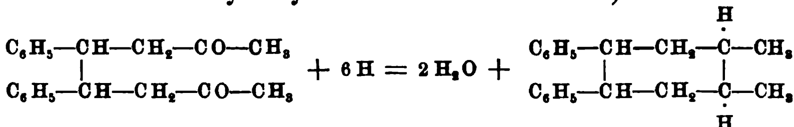


$(CH_3)_3.C_6H_2.CO.COOH \longrightarrow (CH_3)_3C_6H_2.CH(OH).COOH.$

Die Uebertragung der von A. Pusch[5]) beim fünfgliedrigen Ringschlufs erzielten Wasserstoffaddition:



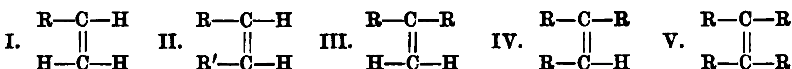
war beim sechsgliedrigen nicht möglich. Es trat hierbei sofort Substitution der Hydroxyle durch Wasserstoffe ein[6]):



Ob hieran der Unterschied zwischen Methyl und Phenyl oder die Ringgliederzahl schuld ist, bleibt aufzuklären.

3. Anlagerung von Halogenen.

W. Ipatiew[7]) leitet aus den bisher bekannt gewordenen Thatsachen die Regel ab, dafs Chlor mit den Aethylenderivaten I und II ohne Chlorwasserstoffentwickelung Dichloride liefert, dafs aber III und IV keine Grenzchloride, sondern ungesättigte Chlorüre $C_nH_{2n-1}Cl$ geben:

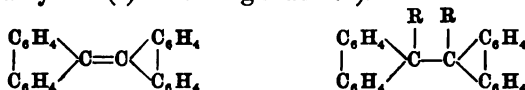


---

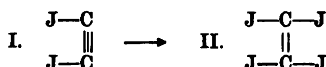
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 375. — [2]) W. v. Miller und G. Rhode, l. c. 23, 1886. — [3]) Vgl. auch C. Harries und G. Eschenbach, l. c. 29, 380. — [4]) l. c. 846. — [5]) l. c. 28, 2102. — [6]) C. Harries und G. Eschenbach, l. c. 29, 2121. — [7]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 258.

Warum das Brom nur die Additionsreaction bei allen diesen Typen zeigt, bleibt einstweilen noch in Dunkel gehüllt.

Das Chlor- und Bromadditionsproduct (II) des rothen Dibiphenyläthylens (I) sind ungefärbt[1]).

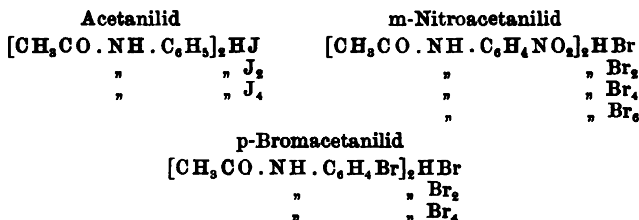


Eine eigenthümliche Jodaddition zeigt das Dijodacetylen[2]) (I):



wenn es mit Wasser im Rohre gekocht wird. Neben Tetrajodäthylen (II) entsteht ein jodärmeres Product.

Halogenadditionsproducte von Aniliden erhielten H. L. Wheeler und P. T. Walden[3]), und zwar aus



Acetanilid

$[CH_3CO.NH.C_6H_5]_2HJ$

„ „ J_2

„ „ J_4

m-Nitroacetanilid

$[CH_3CO.NH.C_6H_4NO_2]_2HBr$

„ „ Br_2

„ „ Br_4

„ „ Br_6

p-Bromacetanilid

$[CH_3CO.NH.C_6H_4Br]_2HBr$

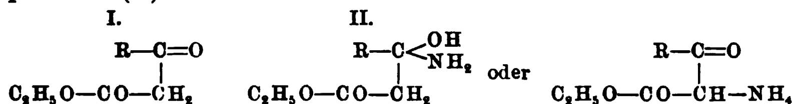
„ „ Br_2

„ „ Br_4

Diese entsprechen den Verbindungen $CsJ.J_4$, $CsBr.Br_2$ und $NH_4Br.Br_2$.

4. Anlagerung von Ammoniak.

Wie die Addition von Ammoniak an die Ketonsäureester (I) zu deuten ist, läfst sich noch nicht ganz klar übersehen. Nach den vorliegenden Beobachtungen ist die Beständigkeit der Additionsproducte (II)



durch folgende Scala illustrirt:

I. $R = C_6H_5 >$ II. $R = CO.O.C_2H_5 >$ III. $R = CH_3$.

C. Goldschmidt[4]) erhielt den Ammoniakbenzoylacetessigester, der den Ammoniumsalzen ähnlich sein soll, wie das Derivat des Oxalessigesters. Am leichtesten zerfällt bekanntlich

[1]) C. Gräbe und B. von Mantz, Liebig's Ann. d. Chemie 290, 242. — [2]) V. Meyer u. W. Pemsel, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1411. — [3]) Americ. Chem. Journ. 18, 85. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 105.

11*

das Product III aus Acetessigester unter Wasserabspaltung. Wird aber I mit Methylamin combinirt, so tritt die Abspaltung von Wasser bedeutend leichter ein, was Goldschmidt darauf zurückführen möchte, dafs die Methylgruppe den Einflufs der negativen Phenylgruppe aufzuheben scheine.

Substitutionen.

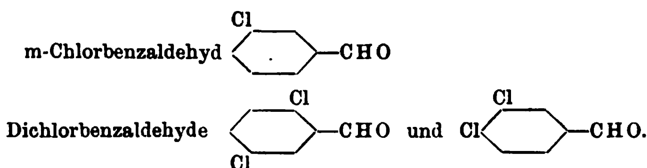
Es mehren sich die Beziehungen zwischen den im vorigen Capitel besprochenen Additionsreactionen und den Substitutionen. So will neuerdings W. Vaubel[1]) in ähnlicher Weise, wie dies früher von E. Bamberger[2]) beim Nitriren aromatischer Basen geschehen war, für die Bromirung und die Einführung der Azogruppe in den Kern vorherige Anlagerung an die Amidogruppe angenommen wissen. Wie hierbei und auf Grund der von W. Vaubel befürworteten Benzolconfiguration räumliche Verhältnisse die Orientirung der Substituenten beeinflussen — die Beispiele sind auch auf die erschöpfende **Chlorirung** des Benzols und seiner Homologen ausgedehnt —, kann hier nicht ausführlich wiedergegeben werden. Es sei daher der betreffende Grundgedanke nur dadurch charakterisirt, dafs z. B. die Configurationen für die Heptachlortoluole



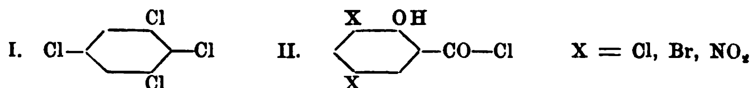
$$Cl_2CH.C_6Cl_5 \text{ und } Cl_3C.C_6Cl_4H$$

zeigen, dafs die von den letzten Wasserstoffatomen eingenommenen Plätze in der That am schwersten zugänglich erscheinen.

Von weiteren Chlorirungen erwähnen wir, dafs Benzaldehyd[3]) die folgenden Producte lieferte:



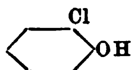
Aufserdem entstand (offenbar bei der Destillation des Rohöles) s-Tetrachlorbenzol (I):

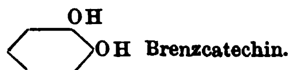


---

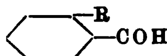
[1]) Journ. f. prakt Chemie 53, 241. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 399. — [3]) R. Gnehm und E. Bänziger, l. c. 29, 875.

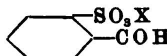
Ein Patent der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation [1]) giebt an, dafs disubstituirte Salicylsäuren des gezeichneten Typus II bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid nicht die Phenol- sondern die Carboxylhydroxylgruppe austauschen. Es ist hier also ein „schützender Einflufs“ der benachbarten Substituenten vorhanden. In einem gewissen Zusammenhange damit steht der umgekehrte Procefs [2]), bei welchem die Resubstitution eines Chlor- (oder Brom-)atoms durch Hydroxyl stattfindet:





o-Chlor- resp. o-Bromphenol geben nämlich an Alkalilauge das Halogen ab, wenn die Ingredientien im Autoclaven auf Temperaturen von 130 bis 150° erhitzt werden. In ähnlicher Weise liefern o-halogenirte Benzaldehyde mit Sulfiten Sulfosäuren [3]):

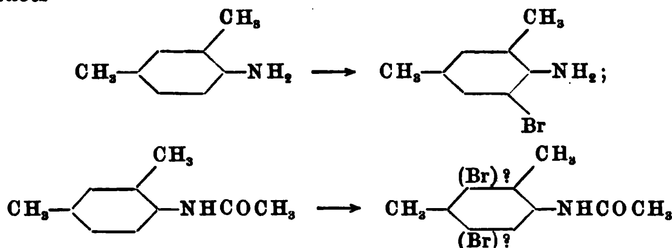




Bromirungen sind mehrfach studirt worden. So hat M. Conrad [4]) die Frage der gebromten Acetessigester definitiv entschieden. Es liegen nun nach Eigenschaften und Entstehungsweise scharf charakterisirt vor:

α-Bromacetessigester . . . . $CH_3.CO.CHBr.CO.OC_2H_5$
γ-Bromacetessigester . . . . $CH_2Br.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$
$\alpha\alpha$-Dibromacetessigester . . $CH_3.CO.CBr_2.CO.OC_2H_5$
α-Brommethylacetessigester . $CH_3.CO.CBr(CH_3).CO.OC_2H_5$
γ-Brommethylacetessigester . $CH_2.Br.CO.CH(CH_3).CO.OC_2H_5$
$\alpha\alpha$-Bromchloracetessigester . $CH_3.CO.CClBr.CO.OC_2H_5$.

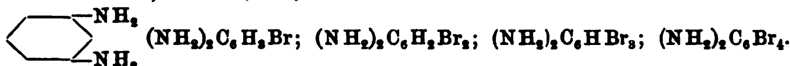
Die Bromirung des as-m-Xylidins bezw. seines Acetylproducts



findet W. Vaubel [5]) im Einklang mit den Consequenzen seiner Benzolconfiguration, wie an Modellbildern erläutert wird.

[1]) D. R.-P. 89 596. Ber. d. d. chem. Ges. 29, (Ref.) 1194. — [2]) E. Merck, D. R.-P. 84 828, l. c. 155. — [3]) J. R. Geigy u. Co., D. R.-P. 88 952. l. c. 933. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1042. — [5]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 552.

Vom m-Phenylendiamin haben C. L. Jackson und S. Calvert[1]) Mono-, Di-, Tri- und Tetrabromsubstitute beschrieben:



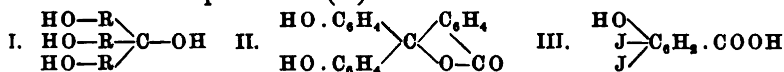
Die systematische Erforschung der Substitutionserscheinungen der Chinolinderivate führte namentlich bei der Weiterbromirung des β-Bromchinolins zu Resultaten, welche A. Claus und L. Schnell[2]) zu dem Ausspruch veranlassen, „dafs für bestimmte Reactionsvorgänge am Chinolinkern unter Umständen ein Factor zur Wirkung kommt und event. entscheidend ist, den zu erkennen oder gar in Rechnung zu bringen, bisher im Allgemeinen wohl kaum noch versucht worden ist.“ Sollte dies vielleicht der „räumliche Factor“ [3]) sein?

Für die Entbromung und Resubstitution des Wasserstoffs



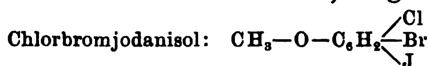
empfiehlt V. Fritz[4]) die Combination von Magnesiumpulver und Alkohol.

Die **Jodirung** wird neuerdings namentlich im Hinblick auf die pharmaceutische Bedeutung der aromatischen Jodverbindungen studirt. So hat A. Classen[5]) die Oxytriphenylmethane (I) und das Phenolphtaleïn (II):

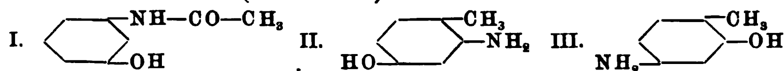


durch Jod, Chlorjod, Chlorjodsalzsäure oder Jod im nascenten Zustande in Jodderivate übergeführt, E. Herzfeld[6]) sich die Darstellung einer Dijodsalicylsäure (III) patentiren lassen, die wieder einmal ein neues geruchloses Ersatzmittel des Jodoforms sein soll. Die Jodderivate des Phenolphtaleïns (II) sollen speciell Typhus- und Milzbrandbacillen am Wachsen verhindern.

Wir schliefsen diese kurze Uebersicht über die Halogenirungen mit dem Hinweis auf das von H. Hirtz[7]) dargestellte:



Die **Nitrosirung** des Acetyl-m-amidophenols (I), der m-Amidokresole (II und III):



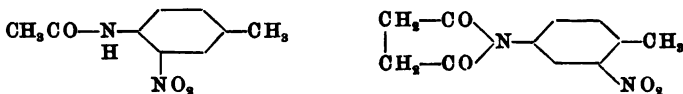
[1]) Americ. Chem. Journ. 18, 465. — [2]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 115. — [3]) C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2631. — [4]) l. c. 29, 1750. — [5]) D. R.-P. 85929, 85930, 86069, 87785, 88390. Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 374, 394, 728, 890. — [6]) D. R.-P. 87670, l. c. 728. — [7]) l. c. 29, 1411.

wurde zum Zweck der Verwendung der Nitrosokörper für Farbstoffgewinnung patentirt[1]). Diese Verbindungen haben sowohl saure als basische Eigenschaften, letztere sind aber beim Nitrosoamido-o-kresol schon stark abgeschwächt: die Mineralsäuresalze dissociren mit Wasser.

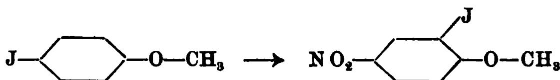
Nitrirungen sind bekanntlich hauptsächlich für die Theerproducte von der gröfsten technischen Wichtigkeit. Da hierüber an anderer Stelle[2]) berichtet wird, so sehen wir von den zahlreichen neuen Einzelheiten und Patenten hier ab und beschränken uns auf folgende allgemeinen Ergebnisse.

Den Einflufs der Temperatur hat namentlich R. Pictet[3]), welcher bis — 50° gearbeitet hat, weiterhin aufgeklärt: je niedriger die Temperatur, desto günstiger die Ausbeute an Orthonitroproduct.

Die Arbeiten M. Konowalow's[4]) ergaben unter Anderem, dafs in Bezug auf Nitrirung kein qualitativer Unterschied zwischen aromatischen und aliphatischen Verbindungen besteht. Der Unterschied existirt nur in den Bedingungen der Reaction für den maximalen Ausgang. Die Orientirung der Nitrogruppe auf räumliche Wirkung der anscheinend unbetheiligten Reste zurückzuführen, haben A. Miolati und A. Lotti[5]) versucht. Anlafs dazu war ihnen die Beobachtung, dafs bei den Acidylparatoluidinen CH_3CO oder C_6H_5CO die Nitrogruppe neben den Stickstoff setzt, Succinyl aber dieselbe zum Methyl verschiebt:



Bemerkenswerth ist ferner, dafs die Nitrogruppe auch sich durch Verschiebung eines Jodatoms Platz machen kann, wie F. Reverdin[6]) bei der Nitrirung des p-Jodanisols beobachtet hat:



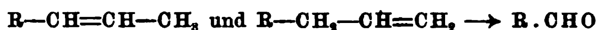
Schliefslich sei darauf hingewiesen, dafs nach V. Meyer's Erfahrungen[7]) in hochnitrirten Benzol- und Thiophenderivaten Kernwasserstoffe durch Metalle ersetzbar sind.

---

[1]) Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhard u. Co., D. R.-P. 86068. Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 458. — [2]) S. Abschnitt: Theer- und Farbenchemie. — [3]) Chem.-Ztg. 20, 482. — [4]) Jahrbuch 5, 178 (1895); Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2193, 2199. — [5]) Atti Accademia Lincei [5] 5 [2], 264. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1000. — [7]) l. c. 849.

Oxydationen.

Ozon verwandelt Eugenol, Safrol, Estragol, Isoeugenol, Isosafrol und Anethol, d. h. Verbindungen mit den Gruppen



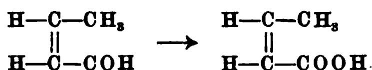
$$R{-}CH{=}CH{-}CH_3 \text{ und } R{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow R.CHO$$

in Aldehyde, was für die Erzeugung von Vanillin und Heliotropin von Bedeutung sein soll [1]).

Silberoxyd erzeugt aus Glycerin Glycerinsäure [2]):

$$C_3H_8O_3 + 4\,AgCl + 4\,NaOH = 4\,Ag + 4\,NaCl + 3\,H_2O + C_3H_6O_4$$

aus Crotonaldehyd die niedrig schmelzende (cis) Crotonsäure [3]):



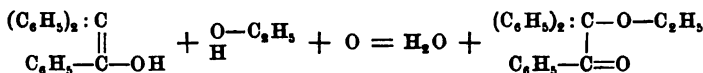
$$\begin{matrix} H{-}C{-}CH_3 \\ \| \\ H{-}C{-}COH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H{-}C{-}CH_3 \\ \| \\ H{-}C{-}COOH \end{matrix}$$

Salpetrige Säure verwandelt 80 Proc. des Phenylhydrazinchlorhydrates in Diazobenzolsalz [4]):



$$C_6H_5{-}NH{-}NH_2,\ HCl \longrightarrow C_6H_5{-}\underset{\vdots}{N}{-}Cl \quad (N)$$

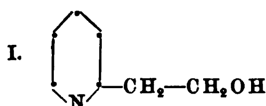
Hydroxylaminchlorhydrat oxydirt, indem es in Salmiak übergeht, den Triphenylvinylalkohol [5]) unter Mitwirkung von Aethylalkohol zu einem Keton:

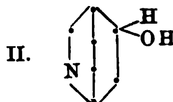


$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2:C \\ \| \\ C_6H_5{-}C{-}OH \end{matrix} + \begin{matrix} O{-}C_2H_5 \\ H \end{matrix} + O = H_2O + \begin{matrix} (C_6H_5)_2:C{-}O{-}C_2H_5 \\ | \\ C_6H_5{-}C{=}O \end{matrix}$$

Arsensäure [6]) eignet sich an der Stelle von Nitrobenzol zur Erzeugung von Chinolinderivaten aus Glycerin, Schwefelsäure und aromatischen Basen (Skraup'sche Reaction).

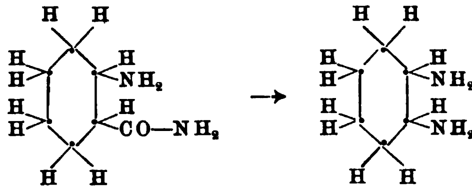
Chromsäure erzeugt aus Tropin das oben [7]) erwähnte Tropinon, womit bewiesen ist, dafs Tropin nicht ein primärer (Ladenburg I), sondern ein secundärer (Merling II) Alkohol ist [8]):

I. 

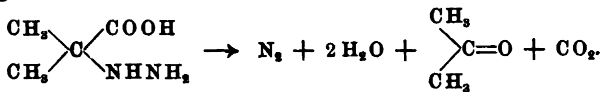
II. 

[1]) M. Otto und A. Verley, Amer. Pat. 55 3039, Engl. Pat. 6956. Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 249, 812. — [2]) P. Cazeneuve, Bull. soc. chim. [3] 15, 764. — [3]) Er. Charon, Compt. rend. 122, 533. — [4]) J. Altschul, Journ. f. prakt. Chemie 54, 507. — [5]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2080. Vgl. F. Haber, l. c. 2444. — [6]) Chr. A. Knüppel, D. R.-P. 87334. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 703 und Ref. 723. — [7]) S. S. 119. — [8]) R. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 393.

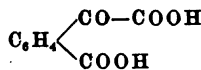
Unterchlorige oder **unterbromige** Säure führen Hexahydroanthranilsäureamid in Hexamethylendiamin über[1]):



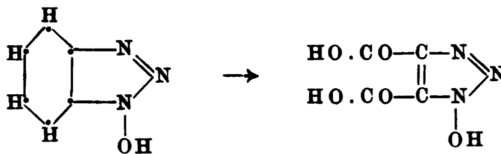
Bromwasser liefert mit Hydrazoisobuttersäure unter Entbindung des Stickstoffs Aceton bezw. dessen Bromsubstitute[2]):



Kalium**manganat** eignet sich besser als -**permanganat** zur Darstellung von Phtalonsäure aus Naphtalin[3]):

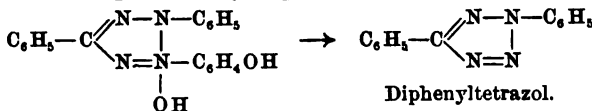


Kalium**permanganat** zerstört folgende Benzolreste:



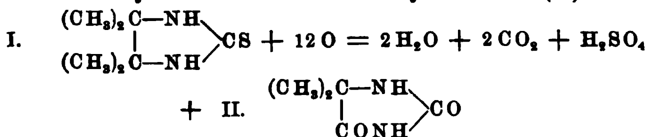
Benzolazimidol[4])

Ferner das p-Monoxytriphenyltetrazoliumhydroxyd[5]):



Diphenyltetrazol.

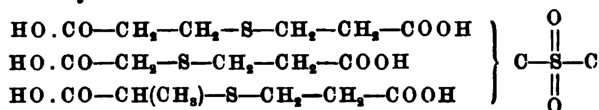
Während im Pinakolylthioharnstoff (I) der Schwefel bis zur Schwefelsäure oxydirt wird und Acetonylharnstoff (II) entsteht[6]):



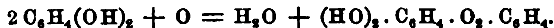
---

[1]) A. Einhorn u. B. S. Bull, l. c. 964. — [2]) J. Thiele u. K. Heuser, Liebig's Ann. d. Chemie 290, 10. — [3]) J. Tscherniak, D. R.-P. 86914. Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 531. Vgl. Jahrb. 5, 419 (1895). — [4]) Th. Zincke, Journ. f. prakt. Chemie 53, 340. — [5]) E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1854. — [6]) J. Heilpern, Monatshefte f. Chemie 17, 232.

konnten nach J. M. Lovén[1]) die folgenden Thiosäuren zu Sulfonen oxydirt werden:



Elektrolytische Oxydation führt das p-Nitrotoluol (I) in p-Nitrobenzylalkohol II, etwas Acetat III (es wurde mit Schwefelsäure-Essigsäure-Combination gearbeitet) und in andere nicht näher untersuchte Producte über[2]):



Wechselstromelektrolyse[3]) liefert aus Hydrochinon Chinhydron:

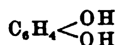
$$2\,C_6H_4(OH)_2 + O = H_2O + (HO)_2.C_6H_4.O_2.C_6H_4.$$

Ob das von E. J. Constam und A. v. Hansen[4]) elektrolytisch dargestellte **Kaliumpercarbonat** KO.CO.O.O.CO.OK berufen sein wird, ähnlich den Hypersulfaten als neues Oxydationsmittel zu dienen, mufs abgewartet werden.

Wir schliefsen unseren diesjährigen Bericht über die Oxydationen mit dem Hinweis auf die physiologischen Reactionen.

Schon oben[5]) wurde des Artikels von G. Bertrand: „Ueber die Oxydasen, lösliche Pflanzenfermente" gedacht. Dieser Forscher[6]) hat auch begonnen, die Beziehungen zwischen der Constitution der organischen Körper und ihrer Oxydirbarkeit durch die sogen. Laccase (aus dem Milchsaft des Gummibaumes) aufzuklären. Es werden z. B. von den Polyphenolen nur die Ortho-, besonders aber die Paraderivate leicht oxydirt, Metakörper dagegen nur schwierig.

100 ccm einer einprocentigen Lösung hatten bei:



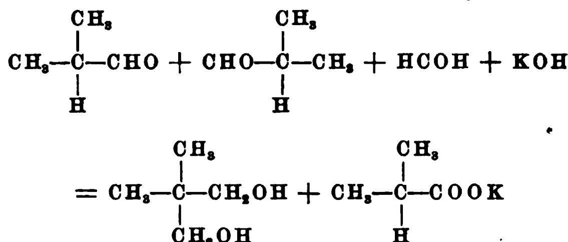
Hydrochinon	nach	4	Stunden	32	ccm	O_2	absorbirt	und	1,7 ccm	CO_2	abgegeben
Brenzcatechin	„	4	„	17,4	„	„	„	„	2,8	„ „	„
Resorcin	„	15	„	0,6	„	„	„	„	0,0	„ „	„

Aehnliche Beziehungen hat E. Bourquelot[7]) für die lösliche Oxydase des Champignons bei den Xylenolen, Thymol, Carvacrol und den beiden Naphtolen aufgefunden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1141. — [2]) K. Elbs, Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 522. — [3]) L. Liebmann, l. c. 2, 497. — [4]) l. c. 3, 137. — [5]) S. 117. — [6]) Bull. soc. chim. 15, 791; Compt. rend. 122, 1132. — [7]) Compt. rend. 123, 423.

Ehe wir zu den speciellen Reductionen übergehen, wollen wir auf die Amphirolle hinweisen, welche Kalihydrat bei der Condensation von fetten Aldehyden spielt: ein Theil wird zu Säure oxydirt, ein anderer zum Alkohol reducirt[1]):





Reductionen.

Ueber die Verwendbarkeit des „Metallpaares" **Al(Hg)** äufsert sich H. Wislicenus[2]) am Schlufs einer längeren Besprechung über „activirte" Metalle dahin, dafs sich die erwähnte Combination gut und bequem zur Reduction in neutraler Lösung auch für empfindliche Substanzen eignet: besonders zur Ueberführung der Nitrokörper in Amine oder Hydroxylamine[3]), zur Reduction der Ketone, Ketonsäureester (ohne Verseifung), der Diketone, der Säureamide, bezw. -anilide, zur Resubstitution der Halogene und zur Hydrirung der Azogruppe. Nicht geeignet aber ist das Reductionsmittel zur Hydrirung aromatischer Kerne oder der Doppelbindung in offenen Kohlenstoffketten, zur Reduction von Nitrilen oder von Verbindungen, die durch Aluminium vertretbaren Wasserstoff besitzen.

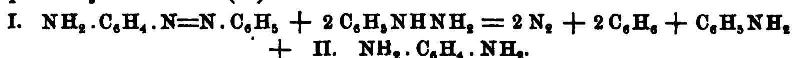
Die Empfindlichkeit des **Phenylhydrazins** gegen Oxydationsmittel veranlafste R. Walter[4]), diese Base als Reductionsmittel zu verwenden. Bei 300° findet eine „Selbstreduction" statt:

$$2\,C_6H_5NHNH_2 = C_6H_6 + C_6H_5NH_2 + NH_3 + N_2.$$

Ferner wurde beobachtet die Entstehung von Aminen aus aromatischen Nitrokörpern, aus Azoxybenzol und aus Phenylhydroxylamin. In der Fettreihe dagegen blieb diese Reaction aus. Auch die CO-Gruppe der Säurehydrazide ist resistent. Aus

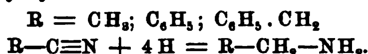
[1]) A. Just, Monatshefte f. Chemie 17, 84. Vgl. auch daselbst 94, 129, 637, 672. — [2]) Journ. f. prakt. Chemie 54, 65. — [3]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 494; E. Bamberger und M. Knecht empfehlen hierfür neuerdings die Combination: Zinkamalgam und Aluminiumsulfat, l. c. 863; C. Goldschmidt: Zinkstaub und Chlorcalcium, l. c. 2307. — [4]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 433.

Azobenzol entstand Hydrazobenzol, aus Amidoazobenzol (I) das p-Phenylendiamin (II):

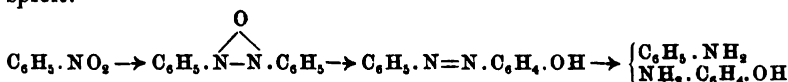


Systematisch wird ferner mit Rücksicht auf den technischen Hintergrund die **elektrolytische** Reduction studirt. Wir verzeichnen folgende neue Beobachtungen:

F. B. Ahrens[1]) führte Nitrile in Amine über und klärte den Einfluſs der Säure, bezw. des Alkalis auf. Acetonitril liefert je nach der Concentration der Schwefelsäure nur Ammoniak oder daneben Aethylamin. Ferner wurden in Amine verwandelt Aethyl-, Phenyl- und Benzylcyanid:



K. Elbs[2]) studirte den Einfluſs der Versuchsbedingungen auf die Entstehung von Anilin neben p-Amidophenol aus Nitrobenzol[3]). Da das Amidophenol allein nicht zu Anilin reducirt wird, vermuthet Elbs, daſs das Azoxybenzol eine intermediäre Rolle spielt:



Insbesondere machten sich Unterschiede im qualitativen Verlaufe der Reduction geltend, je nachdem man Schwefelsäure oder Essigsäure als Lösungsmittel für den Nitrokörper verwendete.

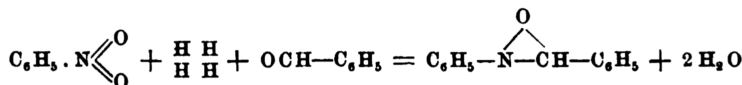
L. Gattermann[4]) dehnte seine Studien über die elektrische Reduction der Nitrokörper aus auf Nitroketone, z. B.:



Nitroaldehyde:

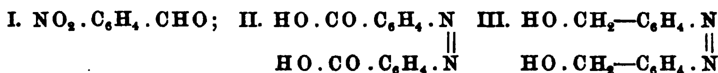
$$NO_2.C_6H_4.CHO + NO_2.C_6H_4.CHO = NO_2.C_6H_4.\overset{\overset{O}{\frown}}{CH-N}.C_6H_4.CHO$$

und bewies, daſs Zwischenproducte des zuletzt formulirten Typus auch auftreten, wenn man den Reductionsvorgang auf ein Gemisch eines Nitrokohlenwasserstoffs und eines Aldehydes überträgt:

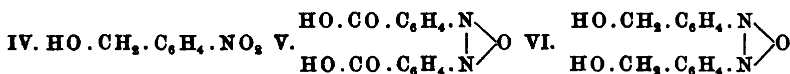


[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 99. — [2]) l. c. 2, 472. — [3]) Vgl. L. Gattermann, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1847. — [4]) l. c. 29, 3034—3042.

Kauffmann und Hof[1]) erhielten aus m-Nitrobenzaldehyd (I) in alkalischer, wässeriger und alkoholischer Lösung als Hauptproduct m-Azobenzoësäure (II) und geringe Mengen von m-Azobenzylalkohol III:



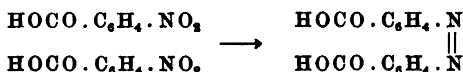
Dieselben Producte II und III lieferte auch m-Nitrobenzylalkohol (IV), der sonst durch Alkalien in die Azoxykörper V und VI verwandelt wird:



W. Löb[2]) besprach die Theorie der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitrokörper, die sich hier nicht wiedergeben läſst, bei der gleichfalls Azo- und Azoxyverbindungen eine Rolle spielen. Seine theoretische Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daſs unter gleichen Bedingungen, unter welchen o-Nitrophenol Amidophenol giebt:



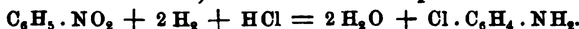
die drei isomeren Nitrobenzoësäuren in Azoderivate übergeführt werden:



Aus o-Nitrobenzoësäure[3]) kann man auch Azoxy- und Hydrazobenzoësäure

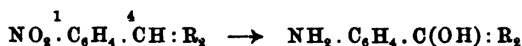


erhalten, wenn man im Thoncylinder die alkalische Lösung der Säure mit Platin der Combination Zink + verdünnte Schwefelsäure gegenüberstellt. Löst man aber im Thoncylinder (Platin) Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure, so wird nach Kurzschluſs von Zink und Platin rasch und vollständig die Reduction zu Amidophenol erreicht. Die Combination des Nitrobenzols mit Salzsäure[4]) führt zu o- und p-Chloranilin:



Endlich sei noch angeführt, daſs auch complicirtere Nitrokörper reducirt wurden[5]). So sollen Triphenylmethanfarbstoffe aus den Verbindungen der folgenden Typen

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 609. — [2]) l. c. 2, 529. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1390. — [4]) l. c. 1894. — [5]) Gesellschaft für chemische Industrie (Basel), D. R.-P. 84 607. Ref. Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 514.



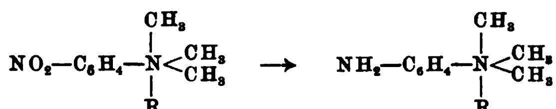
erhalten werden, wobei unter R aromatische Radicale mit primären, secundären, tertiären Amidogruppen oder mit Hydroxylgruppen zu denken sind.

Hier mögen zunächst noch einige Patente angeführt werden, deren Inhalt Reductionen von Nitrogruppen auf chemischem Wege betrifft.

A. Wohl[1]) verwendet zur Erzeugung aromatischer Hydroxylaminverbindungen:



verkupferten Zinkstaub. Die als Componenten für Azofarbstoffe werthvollen Amidoammoniumbasen, z. B.:



werden aus den Nitroammoniumbasen durch Zink und Salzsäure, Zinkstaub allein, Natriumamalgam, Bisulfit oder Schwefligsäure erhalten[2]). Schwefel in wässerig-alkoholischer Kali- oder Natronlauge, oder in Schwefelalkali oder in rauchender Schwefelsäure liefert mit p-Nitrotoluol den Amidoaldehyd:

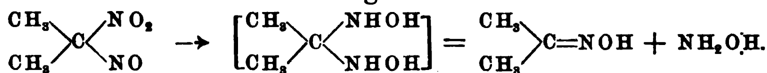


Auch auf Derivate des Nitrotoluols ist das Verfahren anwendbar[3]).

Alkalisulfit erzeugt aus m-Dinitrobenzol eine Nitraminsulfosäure[4]):



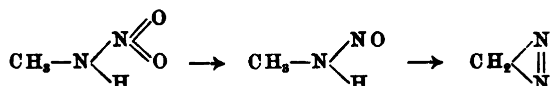
Bei manchen Reductionen der Nitrokörper wird auch ein zweites stickstoffhaltiges Radical in Mitleidenschaft gezogen. So deuten R. Scholl und K. Landsteiner[5]) die Reduction der Pseudonitrole zu Ketoximen folgendermafsen:



Methylnitramin liefert nach J. Thiele und C. Meyer[6]) das — allerdings nur indirect nachweisbare — Diazomethan:

---

[1]) D. R.-P. 84 891. Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 196. — [2]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 87 997. l. c. 749. — [3]) J. R. Geigy u. Co., D. R.-P. 86 874. l. c. 530. — [4]) R. Nietzki u. G. Helbach, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2449. — [5]) l. c. 87. — [6]) l. c. 961.

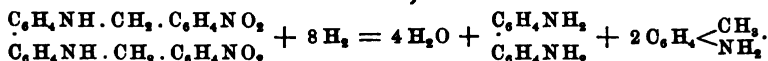


Isonitraminessigsäure (I) kann nach W. Traube[1]) in Amidoxylessigsäure (II), Hydrazino- (III), Diazo- (IV) und Aminosäure (V) übergeführt werden, je nach der Art der Reductionsmethode:



I. $HO_2N_2.CH_2COOH$ II. $HO.NH.CH_2COOH$
III. $H_2N.NH.CH_2COOH$ IV. $N_2CH.COOH$ V. $NH_2.CH_2.COOH$.

Ebenso wie hier durch die Wirkung des nascenten Wasserstoffs Bindungen zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatomen gelöst werden, zerfällt auch das Di-o-nitrodibenzylbenzidin bei der Reduction zu Benzidin und Toluidin[2]):

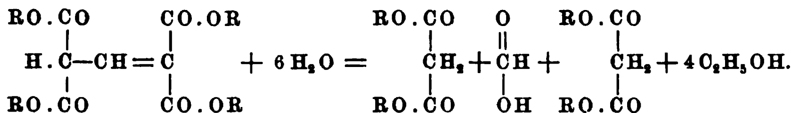


Hier liegt offenbar ein Fall der Hydrolyse oder Kettensprengung vor, wie wir deren noch mehrere im folgenden Capitel kennen lernen werden.

Hydrolyse.

Dafs durch „verseifende" Agentien nicht nur Kohlenstoff-Sauerstoff-Ketten (Ester), Kohlenstoff-Stickstoff-Ketten (Säureamide) gespalten werden, sondern auch reine Kohlenstoffketten, ist ja mehrfach beobachtet worden, so bei den von J. Wislicenus und seinen Schülern studirten Spaltungen der Acetessigester. Während hierbei aber nicht die Art, sondern nur das quantitative Verhältnifs der Spaltungsproducte wechselte, je nachdem man Alkali oder Säure anwendete, constatirten neuerdings M. Guthzeit und H. W. Bolam[3]) durch eingehende Versuche, dafs der Dicarboxyglutaconsäureester sich anders unter dem Einflusse von Hydroxylionen (Alkalien), als unter dem Einflusse von Wasserstoffionen (Säuren) verhält.

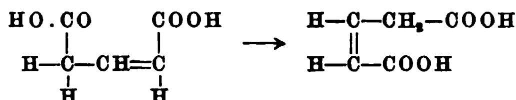
Im ersteren Falle tritt nämlich Malon- und Ameisensäure auf:



Im zweiten Falle aber kann neben Kohlensäure und Oxysäuren auch das normale Verseifungsproduct, die Glutaconsäure, mit 50 bis 60 Proc. Ausbeute erhalten werden:

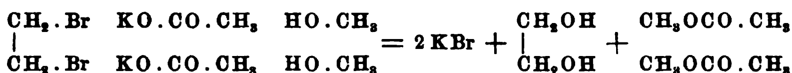
---

[1]) l. c. 667; vgl. auch W. Traube und E. Hoffa, l. c. 2729. — [2]) F. E. Francis, l. c. 1451. — [3]) Journ. f. prakt. Chemie 54, 359.

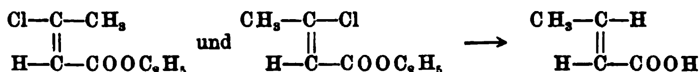


Diese tritt nur in einer Form auf, welche nach E. Buchner[1]) die gezeichnete „Cis“-Configuration besitzt.

Die systematische Sichtung der Wirkungsweise der verschiedenen „Verseifungsmittel“ fehlt noch vollständig. Einstweilen kommen sogar noch neue hinzu. So beobachtete L. Henry[2]), daſs dem Methylalkohol eine verseifende Wirkung zukommt, was nach dem Verhalten dieses Körpers als Lösungsmittel in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit[3]) allerdings zu erwarten war. Henry erhielt über 90 Proc. Aethylenglycol, als er Aethylendibromid, Kaliumacetat und Holzgeist auf 160° erhitzte:

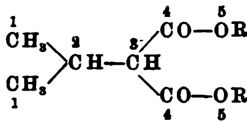


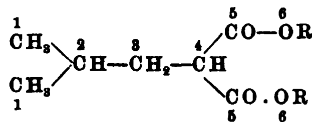
Daſs Aluminiumchlorid in alkoholischer Lösung verseifend wirken kann, beobachtete H. Wislicenus[4]), als er aus den Chlorcrotonestern die feste Crotonsäure erhielt:



Die Verseifungsgeschwindigkeit vergleichbarer Ester steht im engsten Zusammenhange mit der Bildungsleichtigkeit derselben, wie schon wiederholt betont worden ist. Sehr dankenswerth erscheinen zur Aufklärung dieser Frage die von E. Hjelt[5]) unternommenen Bestimmungen bei den substituirten Malonestern. Im Vorjahre konnte ich auf Grund quantitativer Studien[6]) zeigen, daſs Verzweigungen der Alkylgruppen Schwierigkeiten bei der Einführung in den Malonester verursachen. Auf Grund meiner dynamischen Hypothese muſste ich in diesen Gebilden in Folge starker Inanspruchnahme analoger Raumorte Collisionen annehmen. Es hat nun ganz den Anschein, als ob die dort geschilderte Inanspruchnahme des Raumes auch hinderlich sei der Annäherung der verseifenden Reagentien; wenigstens nehmen, wie folgende Tabelle zeigt, unter den Monosubstituten des Malonesters das Isopropyl- (I) und Isobutyl(II)derivat die letzte Stelle ein in Bezug auf die Verseifungsgeschwindigkeit:

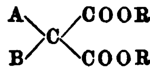
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 881. — [2]) Ref. Chem.-Ztg. 20, 853. — [3]) N. Zelinsky u. S. Krapiwin, Zeitschr. physikal. Chem. 21, 35. Vgl. G. Carrara, l. c. 680. — [4]) Journ. f. prakt. Chemie 54, 60. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 110, 1864. — [6]) C. A. Bischoff, Jahrbuch 5, 196 (1895).





R (Metall bezw. C_2H_5) steht in Collision mit Methyl!

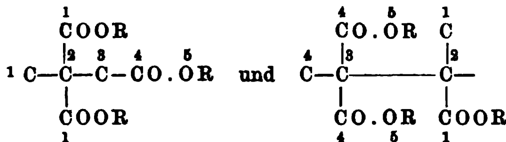
Hjelt giebt folgende Reihe der Verseifungsgeschwindigkeit:



A.	B.		A.	B.	
H	C_3H_5	0,165	C_3H_5	C_3H_7	0,041
H	H	0,156	C_3H_5	C_2H_5	0,039
H	C_6H_5	0,148	C_3H_5	i-C_3H_7	0,038
H	C_2H_5	0,133	C_3H_5	C_3H_5	0,033
H	C_3H_7	0,123	CH_3	CH_3	0,022
H	CH_3	0,106			
H	$C_6H_5CH_2$	0,093			
H	i-C_4H_9	0,067			
H	i-C_3H_7	0,041			

Der Autor führt den Einfluſs der Substituenten auf ihre „Ausdehnungsgestalt“ in der Molekel zurück und kommt zu meiner Auffassung, Atomcollisionen als Ursache der verschiedenen Einflüsse anzunehmen.

Auch bei der Verseifung dreibasischer Ester [1]) läſst sich der verzögernde Einfluſs der durch Atomhäufung an kritischer Stelle ausgezeichneten Gruppe



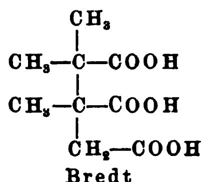
erkennen:

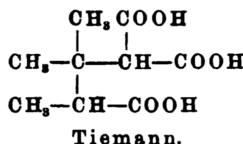
A—CH—COOR
B—C—COOR
COOR

A.	B.	Proc.
H	H	69,6
CH_3	H	44,0
C_6H_5	H	40,8
H	C_2H_5 (?)	25,3
CH_3	C_2H_5	17,0

Aus dem Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten der Citronen-, Aconit- und Camphoronsäure glaubt Hjelt schlieſsen zu sollen, daſs letztere Säure der Bredt'schen Formel entspricht:

[1]) l. c. 1867.


Bredt


Tiemann.

Verkettungen.

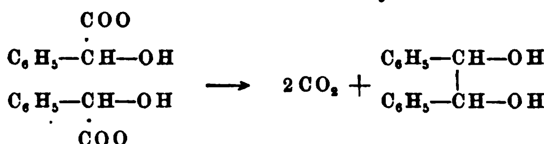
1. C→ ←C.

a) Additionen.

Nur langsam schreitet die Elektrosynthese fort [1]). J. W. Walker [2]) versuchte neuerdings durch die Elektrolyse von oxysauren Salzen Ionenadditionen herbeizuführen:

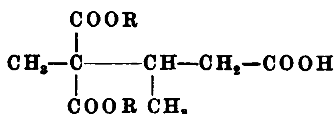
$$2\,HO.C_nH_{2n}.COONa = 2\,Na + 2\,CO_2 + HO.C_nH_{2n}.C_nH_{2n}.OH,$$

dabei zeigte sich aber eine grofse Neigung, Aldehyde zu bilden. Nur aus Mandelsäure wurde etwas Isohydrobenzoin erhalten:



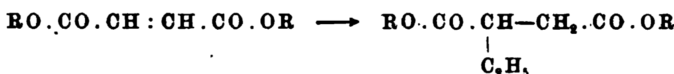
Ob dieses aber nicht der Reduction primär entstandenen Benzaldehyds, der nachgewiesen wurde, seine Entstehung verdankt, bleibt zweifelhaft.

Für die Addition ungesättigter Ester an Natriummalonester scheint die Grenze der Verkettbarkeit schon bei der Combination: Crotonester, Natriummethylmalonester erreicht, wenigstens betonen K. Auwers und Avery [3]) die schlechte Ausbeute an dem Producte:

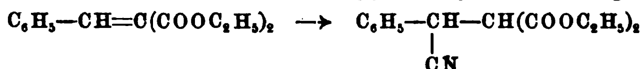


A. Michael [4]) beschrieb neuerdings eine Methode, um Alkyle und Wasserstoff an ungesättigte Ester zu addiren. Sie beruht auf der Verwendung von Zink und Jodalkylen. Fumarester liefert so Aethylbernsteinsäureester:

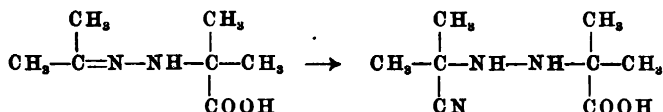
[1]) Jahrb. 5, 191 (1895). — [2]) Journ. Chem. Soc. 69, 1278. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 292, 147; vgl. auch S. 157. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1791.



Die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Carbonsäuren [1]) liefert z. B. beim Benzalmalonester (I) die Cyanverbindung II:

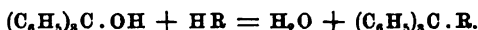


Aus Acetonhydrazinisobuttersäure entsteht [2]) das folgende Nitril:



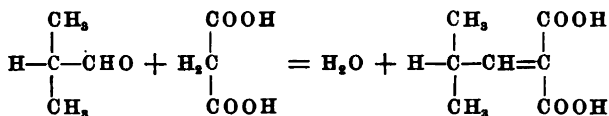
b) Substitutionen.

Vom Triphenylcarbinol ausgehend, versuchte K. Weifse [3]) verschiedene Reste anzuketten:



Es liefs sich einführen R = Methylthiophen, Aethylthiophen (Ausbeute gering), Chlor- und Jodthiophen. Dagegen versagte die Reaction bei Nitro-, Dibromthiophen, bei Benzol, Toluol, Anisol und Naphtalin. Der Umstand, dafs selbst „grofse" Atomcomplexe, z. B. C_4H_3SJ, neben drei Phenylgruppen an einem C-Atom Platz finden, veranlafst den Autor anzunehmen, dafs vielleicht auch hier, sowie bei den atomreichen aliphatischen Ketten nur ein Theil der Radicale sterisch wirkt.

L. Braun [4]) condensirte Isobutyraldehyd mit Malonsäure:

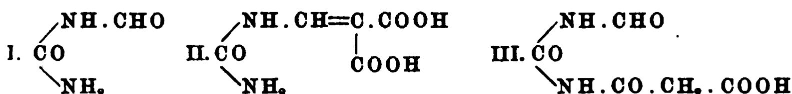


Es wäre eine interessante Aufgabe, diese Art von Verkettungen mit den im Vorjahre [5]) mitgetheilten Alkylirungen des Malonesters quantitativ zu vergleichen, um die sicher zu erwartenden dynamischen Störungen nachzuweisen.

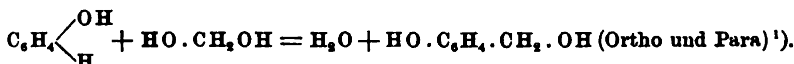
Th. v. Gorsky [6]) fand, dafs Formylharnstoff I mit Malonsäure nicht das Product II liefert, sondern Formylmalonursäure (III) erzeugt:

---

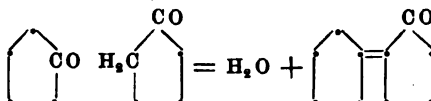
[1]) J. Bredt und J. Kallen, Liebig's Ann. d. Chemie 293, 338. — [2]) J. Thiele und K. Heuser, l. c. 290, 3. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1402. — [4]) Monatshefte f. Chemie 17, 212. — [5]) C. A. Bischoff, Jahrb. 5, 195 (1895). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2046.



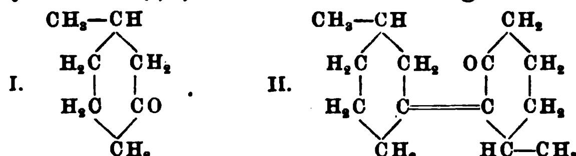
Dagegen vermag sich der Formylrest des Formaldehyds mit Phenolen und ihren Alkylderivaten zu Oxybenzylalkoholen zu verketten:



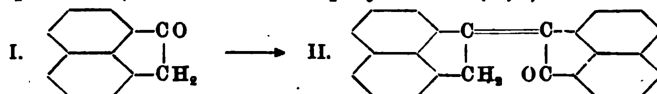
Mehrfach wurden auch wieder Condensationen von **Ketonen** und zwar speciell von Ringketonen beobachtet. So giebt **Pentanon** mit Natriumäthylat das Bicyklo-Penten-Pentanon [2]):



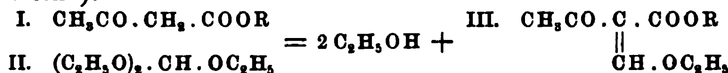
Methylhexanon (I) [3]) wahrscheinlich das folgende Product (II)



Acenaphtenon (I) liefert Biacenaphtylidenon (II) [4]):



Synthesen unter Abspaltung von **Alkohol** verdanken wir bekanntlich in reicher Zahl L. Claisen. Dieser Autor hat neuerdings Acetessigester (I) mit Orthoameisensäureester (II) combinirt und so den Aethoxymethylenacetessigester (III) erhalten [5]):

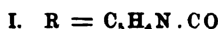
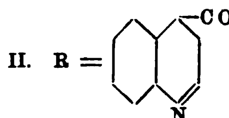


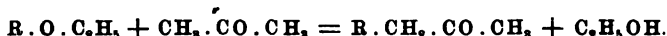
Auch auf andere Ketonester ist die Reaction anwendbar.

Die Verkettung des Acetonylrestes gelang H. Weidel und K. Micko [6]) beim Pikolin- (I) und Cinchonin(II)säureester.

---

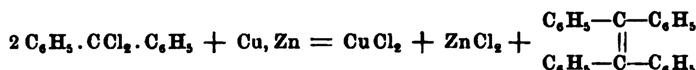
[1]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R.-P. 85 588. l. c., Ref. 322; vgl. l. c. 813. — [2]) O. Wallach, l. c. **29**, 2963. — [3]) l. c. 1596. — [4]) C. Gräbe und J. Jequier, Liebig's Ann. d. Chem. **290**, 202. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1005. — [6]) Monatshefte f. Chemie **17**, 401, 443.



$$R.O.C_2H_5 + CH_3.CO.CH_3 = R.CH_2.CO.CH_3 + C_2H_5OH.$$

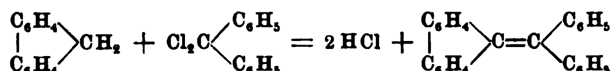
Zur Entziehung von **Halogenen** empfiehlt O. Lohse[1]) Kupferzinkstaub, um damit z. B. Benzophenonchlorid in Tetraphenyläthylen überzuführen:



$$2\,C_6H_5.CCl_2.C_6H_5 + Cu, Zn = CuCl_2 + ZnCl_2 + \begin{matrix} C_6H_5-C-C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5-C-C_6H_5 \end{matrix}$$

Synthesen unter Abspaltung von **Halogenwasserstoff** wurden namentlich unter Zuhülfenahme des Aluminiumchlorids[2]) zahlreiche erzielt, aber lediglich V. Meyer[3]) mit seinen Schülern hat den Grund zu einer Gesetzmäfsigkeit gelegt, und zwar in Bezug auf die Acetylirung der Benzolkohlenwasserstoffe. Die Regel lautet: Die zweifache Acetylirung verläuft dann glatt und nahezu quantitativ, wenn beide Acetylgruppen zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen. Sie bleibt ganz aus, wo dies nicht der Fall sein kann. Da, wo eine Acetylgruppe zwischen zwei Methylgruppen treten kann, wo dies aber nach der Constitution des Kohlenwasserstoffs nicht nothwendig der Fall zu sein braucht, kann eine zweimalige Acetylirung, jedoch nur in ganz beschränktem Mafse eintreten.

Dafs auch unter directer Halogenwasserstoffabspaltung sich zuweilen Verkettungen vollziehen, sehen wir an der Reaction des Fluorens mit dem Benzophenonchlorid[4]):



$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH_2 + Cl_2C\!\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} = 2\,HCl + \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C=C\!\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Ungemein ergiebig für Verkettungen sind bekanntlich die Combinationen von organischen Natriumverbindungen mit Halogenverbindungen, wie sie beispielsweise beim Natriummalonester und -acetessigester vorliegen.

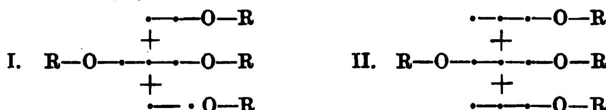
Die Tendenz der **Salzbildung** ist das diesen Reactionen zu Grunde liegende Gemeinsame.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1789. — [2]) Ann. chim. et phys. [7] **9**, 372 (L. Etaix); Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 429 (F. Krafft und A. Kaschau), 825 (C. Gräbe und F. Ullmann), 2293 (P. Fritsch); Compt. rend. **122**, 1063, 1207 (L. Bouveault); **123**, 60 (L. Rousset). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 847, 1413, 2568. — [4]) V. Kaufmann, l. c. **29**, 73.

Aufser zahlreichen Einzelbeobachtungen[1]) liegen auf diesem Gebiete nunmehr auch systematische Untersuchungen vor, die die Fragen „was geht“ und „was geht nicht“ mehr und mehr im Voraus zu beantworten gestatten. Es sei mir gestattet, aus diesen Studien über Verkettungen[2]) das Hauptsächlichste in Kürze zusammenzustellen.

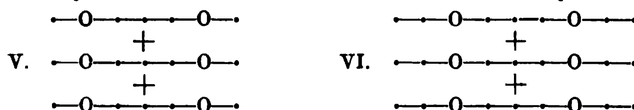
Disubstitutionen im Malon- und Acetessigester treten ein bei der Verkettung mit Halogenessigestern (I), nicht mit α-Brompropionestern (II), z. B.:



Wie man sieht, enthält das II. System „Collisionen“ in 1 bis 5 durch den Zuwachs der Methylgruppen. In Alkylmalon- und Acetessigester läfst sich der Essigesterrest um so schlechter einführen, je mehr Collisionen vorhanden sind. So ist beim Acetessigester schon fast für das System III (Methylacetessigester), beim Malonester im System IV (Isopropyl) die Verkettungsgrenze erreicht:



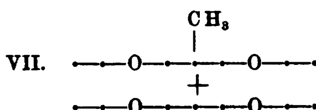
Im letzteren Falle ist es gleichgültig, ob man mit Methyl- oder mit Aethylester arbeitet und ob man auf die Bildung von Chlor- oder von Bromnatrium hinzielt. Bei der Verkettung aber von Malonestern unter einander zeigten sich in dieser Beziehung sehr merkwürdige Unterschiede. So läfst sich der Ester V nur in der Methylreihe erreichen, nicht aber in der Aethylreihe VI:

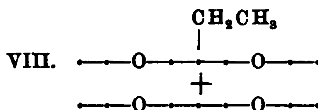


Ferner tritt bei der Schwierigkeit, die Systeme VII und VIII zu erzeugen:

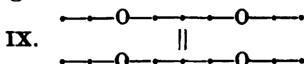
---

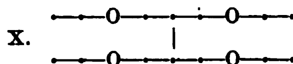
[1]) Amer. Chem. Journ. 18, 246 (C. L. Jackson u. F. B. Gallivan), 302 (C. L. Jackson u. S. Calvert), 665 (C. L. Jackson u. W. R. Lamar); Liebig's Ann. d. Chem. 292, 70, 110, 112, 154, 183, 219, 239 (K. Auwers); 294, 98 (R. Marburg); Ber. d. d. chem. Ges. 29, 634 (A. Reissert), 1017 (S. Ruhemann), 1986 (H. Schott), 1996 (A. Verwey), 2599 (W. Wislicenus und K. Goldstein); Journ. Chem. Soc. 69, 1498 (W. H. Perkin jun.), 1506 (id. und J. L. Heinke); Monatshefte f. Chemie 17, 507 (G. Goldschmidt und G. Knöpfer). — [2]) C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 29, III. bis XII. Abhandlung, 966, 972, 989, 1276, 1280, 1504, 1741.



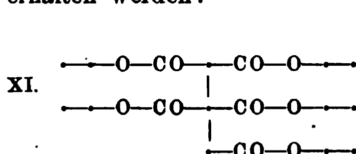


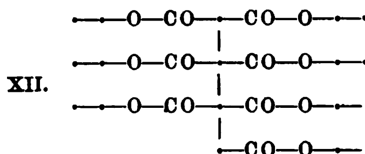
bei Verwendung der Bromnatriumcombination als Ausweichproduct die Verbindung IX, bei Anwendung der Chlorester dagegen X auf:





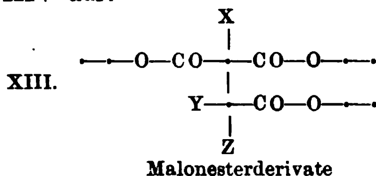
wenn man in alkoholischer Lösung operirt, in Xylollösung aber liefern Brom- und Chlorester als Ausweichproduct vorwiegend das Gebilde IX. Die normalen Verkettungsproducte VII und VIII treten nur in untergeordneter Menge auf, was nach den Collisionen zu erwarten ist. Diese Collisionen werden geringer, wenn an den collidirenden Stellen nicht CH_3 bezw. C_2H_5, sondern $CH_2COOC_2H_5$ steht. Man sieht hieraus, dafs sauerstoffhaltige Radicale das räumliche Zusammendrängen mit Kohlenwasserstoffradicalen eher vertragen. Mit relativ guter Ausbeute konnte z. B. das Gebilde XI erhalten werden:

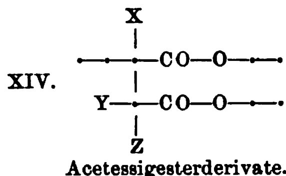




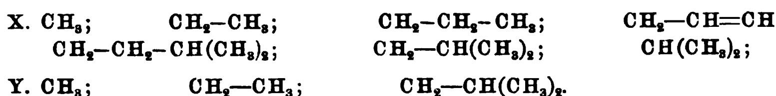
Dagegen ist die Verkettungsgrenze, wenigstens für die Verfolgung des quantitativen Verlaufes, beim siebenbasischen Ester (XII) erreicht.

Eine andere Gruppe von Reactionen klärte den Einflufs der verschiedenen Alkyle auf das Zustandekommen der Systeme XIII und XIV auf:





Dabei wurden entsprechend der dynamischen Hypothese die Schwierigkeiten in folgender Reihenfolge immer gröfser:



X. CH_3; CH_2—CH_3; CH_2—CH_2—CH_3; CH_2—CH=CH CH_2—CH_2—$CH(CH_3)_2$; CH_2—$CH(CH_3)_2$; $CH(CH_3)_2$;

Y. CH_3; CH_2—CH_3; CH_2—$CH(CH_3)_2$.

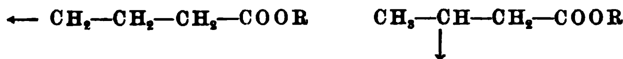
War dagegen Y und Z $= CH_3$, so fanden intermolekulare Umlagerungen [1]) statt, indem α-Bromisobutterester, unter Umständen, so reagirte, als ob er β-Bromisobutterester wäre:



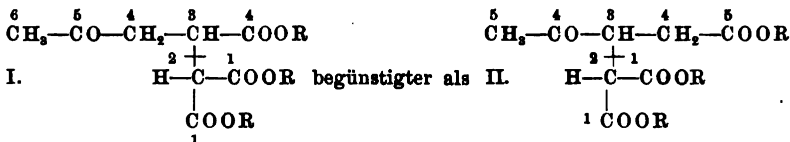
Analoge Beobachtungen machte W. H. Perkin [2]) beim α-Brommethylisopropylessigester:



ferner C. Montemartini [3]) beim γ-Chlorbutterester:



W. O. Emery [4]) beim β-Bromlävulinester, der sich wie α- verhielt. In allen diesen Fällen ersieht man, dafs die normaler Weise erwarteten Verkettungsproducte mehr Collisionen enthalten, als die unter intermolekularer Umlagerung gebildeten, z. B. im letzteren Falle:



In II. sind die kritischen Stellen 1 bis 5 doppelt besetzt, in I. dagegen ist ein Ausweichen möglich, da zwar die eine Verzweigung bis 6, die andere aber in der Kohlenstoffkette nur bis 4 geht. Hier liegt also schon ein bedeutendes Material für die Beurtheilung der Frage vor, wonach sich die Verkettungen der aliphatischen Reihe richten, und soweit sich dies übersehen läfst, entstehen stets diejenigen Isomeren oder Ausweichproducte, in welchen noch relativ freie Schwingungen der räumlich genäherten Radicale möglich erscheinen [5]).

2. C→ ←O→ ←C.

Die soeben mitgetheilten Ergebnisse bei den Kohlenstoffketten müssen natürlich auch in einem gewissen Zusammenhange stehen mit den bei den Veresterungen gewonnenen. Für die bei letzteren

---

[1]) C. A. Bischoff, Handbuch d. Stereochemie, S. 773. — [2]) Chem. News 74, 108. — [3]) Gazz. chim. ital. 26 [2], 259. — [4]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 308. — [5]) Vgl. C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie S. 777.

Reactionen, speciell in der Gruppe der aromatischen Säuren, beobachteten Regelmäſsigkeiten [1]) will V. Meyer die Gröſse des Radicales als Ursache der Störungen betrachtet wissen. Diese Gröſse im stereochemischen Sinne soll aber nicht dasselbe bedeuten, wie die der „relativen Raumfüllung" im Sinne der H. Kopp'schen Forschungen. Aus den neueren Studien V. Meyer's und seiner Schüler [2]) sei insbesondere das Verhalten der Fluornitrobenzoësäure gegenüber dem der Chlornitrobenzoësäure hervorgehoben:

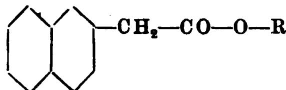


Es schlieſst sich danach das Fluor nicht den Halogenen und der Nitrogruppe, sondern den „kleinen" Resten Hydroxyl und Methoxyl an.

Auf die Discussion der Theorie der Esterbildung kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden, da es sich hierbei vorwiegend um Fragen physikalisch-chemischer Natur handelt [3]).

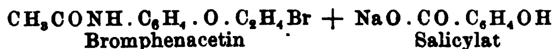
Von speciellen Beobachtungen, deren systematische Sichtung und theoretische Verwerthung noch aussteht, erwähnen wir einige charakteristische Fälle.

O. Blanck [4]) fand, daſs die β-Naphtylessigsäure sich so leicht verestert, daſs schon beim Kochen der alkoholischen Lösung die Verbindung



entsteht.

Patentirt wurden die folgenden Reactionen:



$$CH_3CONH.C_6H_4.O.C_2H_4Br + NaO.CO.C_6H_4OH$$

Bromphenacetin — Salicylat



$$= NaBr + CH_3CONH.C_6H_4O_2.C_2H_4.O.CO.C_6H_4OH$$

Oxyphenacetinsalicylat [5])



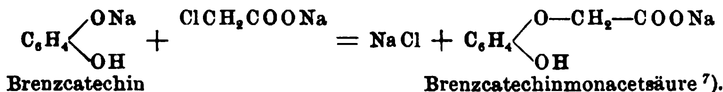
$$CH_3CH(OH).CO.NH.C_6H_4O.Na + Cl.C_2H_5$$

Lactyl-p-amidophenol



$$= NaCl + CH_3CH(OH).CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$$

Lactophenin [6])



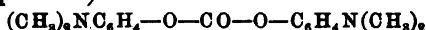
$$C_6H_4\langle{}^{ONa}_{OH} + ClCH_2COONa = NaCl + C_6H_4\langle{}^{O—CH_2—COONa}_{OH}$$

Brenzcatechin — Brenzcatechinmonacetsäure [7]).

[1]) Jahrb. 5, 199 (1895). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 831, 845, 1399, 1401, 2569; E. Rupp, l. c. 1625. — [3]) J. Tafel, Zeitschr. f. phys. Chemie 19, 592; E. Petersen, l. c. 20, 331; H. Goldschmidt, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2208; R. Wegscheider, l. c. 29, 2301; A. Angeli, Atti Accademia Lincei 1896 [1], 84. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2375. — [5]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, l. c., Ref. 933. — [6]) l. c., Ref. 813. — [7]) W. Majert, l. c., Ref. 724.

Das zuletzt formulirte Natriumsalz soll sich bei Phthisis und Appetitlosigkeit besser als Guajacol und Guajacolcarbonat bewährt haben.

Kohlensäureester wurden erzeugt u. A. aus Phosgen und Dimethylaminophenol [1]):



$$(CH_3)_2NC_6H_4—O—CO—O—C_6H_4N(CH_3)_2$$

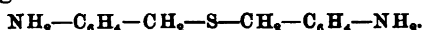
und aus Urethanen [2]):



$$RO—CO—O—C_6H_4—NH—CO—OR.$$

3. C→ ←S→ ←C.

Schwefelhaltige Basen wurden aus p-Aminobenzylalkohol und seinen Homologen mittelst Schwefelwasserstoff erhalten [3]):



$$NH_2—C_6H_4—CH_2—S—CH_2—C_6H_4—NH_2.$$

Als besonderer bemerkenswerther Anfang auf dem Zukunftsgebiete der Elektrosynthese mag die Beobachtung von C. Schall [4]) angeführt werden, dafs die Elektrolyse von Kaliumxanthogenat in wässeriger Lösung



$$2\,C_2H_5O.CS.SK = 2\,K + C_2H_5.O—CS—S—S—CS—O.C_2H_5$$

das Aethyldioxysulfocarbonat liefert, welches früher von Desains aus dem genannten Kaliumsalz durch Jod erhalten worden war.

Anderweitige Kohlenstoff-Schwefelketten werden wir bei den ringförmigen Verbindungen kennen lernen.

4. C→ ←N→ ←C.

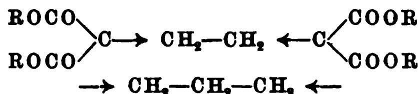
Während die Verkettungsgrenze für den Kohlenstoff vielfach schon bekannt ist, sind die systematischen Studien über die Frage: Was kann ein Stickstoffatom binden? noch in den ersten Anfängen begriffen. Immerhin kann mit Befriedigung constatirt werden, dafs es auch auf diesem Gebiete vorwärts geht und nicht nur Reactionen veröffentlicht werden, die positive, sondern auch solche, die negative Erfolge gehabt haben und diese sind zur Zeit für den Ausbau unserer Theorie fast noch wichtiger als die ersteren.

A. Lachmann [5]) hat mittelst Zinkäthyl weder aus Triäthylammoniumjodid, noch aus Trimethylamindibromid, noch endlich aus Phenyl-Jodid-Chlorid Verbindungen erhalten können, welche fünf Kohlenwasserstoffreste am Stickstoff gebunden enthielten. Dies deutet doch entschieden darauf hin, dafs die „fünfte“ Valenz nicht analog den übrigen „gerichtet“ sein kann.

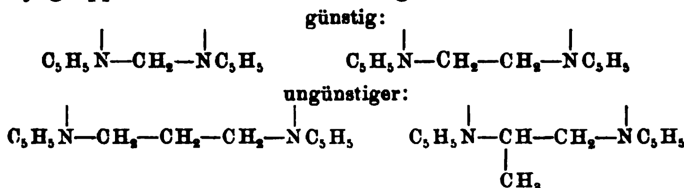
R. F. Flintermann und A. B. Prescott [6]) machten auf die Grenze der Bildung von Aminbasen aufmerksam. Aus der

[1]) F. v. Meyenburg, l. c. 29, 501. — [2]) l. c., Ref. 373. — [3]) l. c., Ref. 722. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 475; vergl. 3, 83. — [5]) Amer. Chem. Journ. 18, 372. — [6]) l. c. 18, 28; vgl. auch S. H. Baer und A. B. Prescott, l. c. 18, 989.

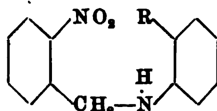
Zusammenstellung der Literatur geht der Einfluſs der **Verzweigungen** im Alkyl deutlich schon hervor. Analog den Verkettungsschwierigkeiten, welche ich bei den **Malonesterderivaten** der Typen[1])



constatirt habe, fanden die Genannten, daſs auch die Verkettung von zwei **Basen** auf Schwierigkeiten stöſst. Der Einfluſs der **Methylgruppen** macht sich deutlich geltend:

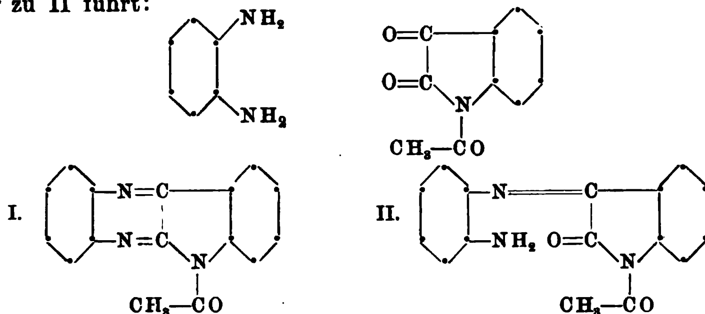


Für das abnorme Verhalten der Verbindung



bei der **Formylirung** zieht C. **Paal**[2]) räumliche Ursachen heran: der Orthosubstituent NO_2 vernichtet die Reactionsfähigkeit des Imidwasserstoffs durch seine „Raumerfüllung", NH_2 oder CH_3O aber nicht.

„Räumliche Behinderung" scheint auch E. **Schunck** und L. **Marchlewski**[3]) vorzuschweben, wenn sie meinen, daſs die Reaction der folgenden Verbindungen nicht zum Körper I, sondern nur zu II führt:



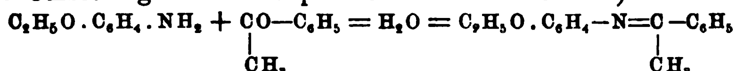
Sie führen wenigstens an, daſs hier ähnliche Ursachen wie beim Nichtzustandekommen mancher Oxime und Ester vorliegen.

---

[1]) C. A. **Bischoff**, Jahrb. **5**, 196 (1895). — [2]) Journ. f. prakt. Chemie **54**, 261. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 194.

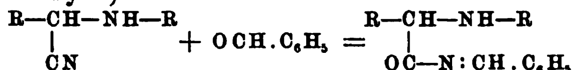
Zahlreiche Verkettungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff sind natürlich wieder bei der Oximirung beobachtet worden. Etwas besonders Erwähnenswerthes hat sich jedoch dabei nicht ergeben.

Nach und nach werden immer mehr Kohlenstoff-Stickstoff-Verkettungsreactionen zu technischen Zwecken patentirt, so z. B. die Umsetzung von Acetophenon mit Phenetidin[1]):



$$C_2H_5O.C_6H_4.NH_2 + \underset{\displaystyle CH_3}{CO}—C_6H_5 = H_2O = C_2H_5O.C_6H_4—N{=}\underset{\displaystyle CH_3}{C}—C_6H_5$$

Substituirte Säureamide können aus ihren Benzylidenderivaten dargestellt werden. Die letzteren bilden sich aus Amidonitrilen und Benzaldehyd[2]).

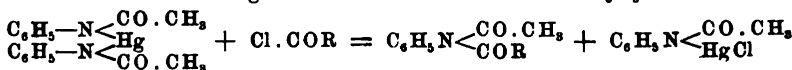


$$\underset{\displaystyle CN}{R—CH—NH—R} + OCH.C_6H_5 = \underset{\displaystyle OC—N:CH.C_6H_5}{R—CH—NH—R}$$

Diacidylirte Aniline sind von H. L. Wheeler und B. B. Boltwood[3]) aus Silberformanilid und aus Quecksilberacetanilid erhalten worden:



$$R—N\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown Ag\end{matrix} + Cl.COC_6H_5 = R—N\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown CO.C_6H_5\end{matrix}$$



$$\begin{matrix}C_6H_5—N<^{CO.CH_3}_{Hg} \\ C_6H_5—N<_{CO.CH_3}\end{matrix} + Cl.COR = C_6H_5N<^{CO.CH_3}_{COR} + C_6H_5N<^{CO.CH_3}_{HgCl}$$

Zu den zahlreichen, im Curtius'schen Laboratorium dargestellten Hydraziden und Aziden sind neuerdings die der Phtalsäuren[4]) gekommen.

Die Erzeugung von Azoverbindungen[5]) aus Nitroso- und Aminokörpern:



$$C_6H_5—NO + H_2NR = H_2O + C_6H_5—N{=}N—R$$

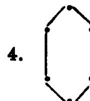
scheint auf Phenylhydrazin nicht direct übertragbar zu sein. So wurde z. B. mit Nitrosobenzol das Diazooxyamidobenzol I und nicht die Verbindung II erhalten:



$$\text{I. } C_6H_5.N_2NOH.C_6H_5 \qquad \text{II. } C_6H_5—NH—N{=}N—C_6H_5.$$

Ringschliefsungen und Ringsprengungen.

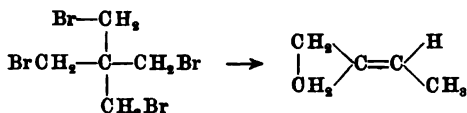
I. Kohlenstoffhaltige Ringe.

1.  2.  3.  4. 

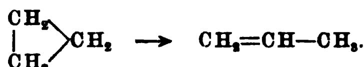
---

1) Valentiner und Schwartz, D. R.-P. 87897. l. c., Ref. 744. — 2) W. v. Miller und J. Plöchl, l. c. **29**, 1732. — 3) Amer. Chem. Journ. **18**, 382, 694. — 4) E. Davidis, Journ. f. prakt. Chemie **54**, 67. — 5) Ch. Mills, Journ. Chem. Soc. **67**, 925 und E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Gesell. **29**, 102.

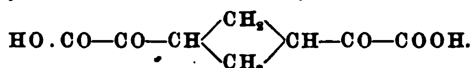
1. Von Interesse erscheint die Bildung des Vinyltrimethylens aus dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits und Zinkstaub[1]):



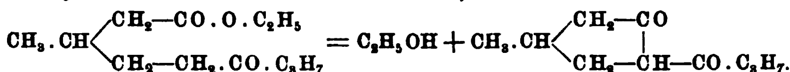
Ferner ist es mit Rücksicht auf die „Spannungstheorie" von Bedeutung, dafs das Trimethylen bei 400° in Propylen verwandelt wird[2]):



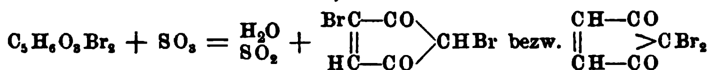
2. Der Tetramethylenring und seine Beständigkeit spielt eine grofse Rolle in der Terpen- bezw. Pinenfrage[3]). — Die Bildung der Tetramethylen-1, 3-dioxalylsäure aus Brenztraubensäure und Paraformaldehyd hat O. Kaltwasser[4]) beobachtet:



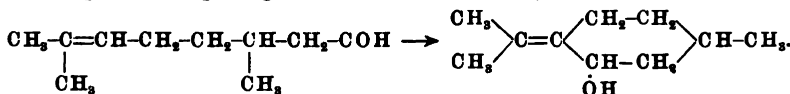
3. Ein Pentamethylenderivat erhielt A. v. Baeyer aus Dimethyloctanonsäureester und Natrium[5]):



Ferner ist aufser anderen auf bekannte Reactionen zurückzuführenden Ringschliefsungen die Entstehung von Dichlor(brom)-keto-R-pentenen aus Dichlor(brom)lävulinsäure und rauchender Schwefelsäure bemerkenswerth[6]):



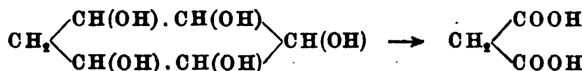
4. Von den zahlreichen Hexamethylensynthesen möge die Bildung des Isopulegols aus Citronellal[7]) erwähnt werden:

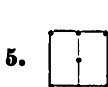
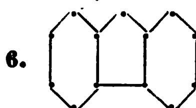
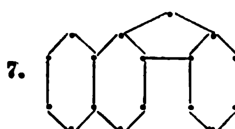


Durch die Spaltung des Quercits in Malonsäure[8]) ist die

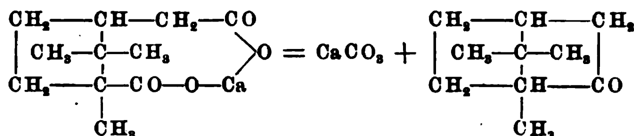
[1]) G. Gustavson, Compt. rend. **123**, 244 u. Journ. f. prakt. Chem. **54**, 97. — [2]) S. Tanatar, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1297. — [3]) A. v. Baeyer, l. c. 327, 2784; F. Tiemann und F. W. Semmler, l. c. 3029; vgl. oben S. 127. — [4]) l. c. 2273. — [5]) l. c. 28. — [6]) L. Wolff, Liebig's Ann. d. Chemie **294**, 184. — [7]) F. Tiemann und R. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 913. — [8]) H. Kiliani und J. Schäfer, l. c. 1763.

Anwesenheit der CH_2-Gruppe bewiesen und damit die Wahrscheinlichkeit der Kanonnikow'schen Formel erhöht worden:

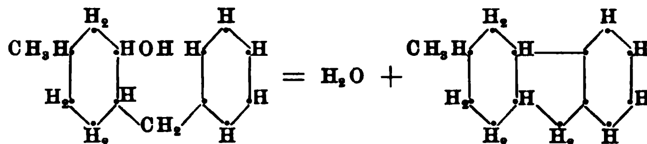


5.  6.  7. 

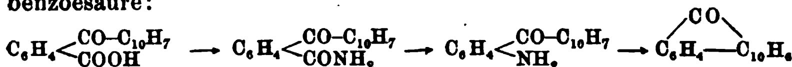
5. Das dicyklische, dem Campher zu Grunde liegende System wurde von J. Bredt und M. v. Rosenberg[1]) aus homocamphersaurem Calcium erhalten:



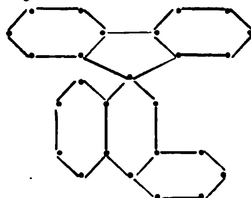
6. Als Beispiel der tricyklischen Combinationen erwähnen wir die Bildung von Methylhydrofluoren aus Benzylmethylhexanol[2]):

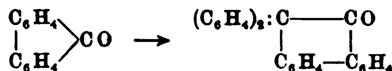


7. Das Chrysoketon erhielt C. Gräbe[3]) aus Naphtoylbenzoësäure:



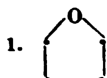
Wir schliefsen diese leider sehr zusammengedrängte Uebersicht über die homocyklischen Systeme mit der complicirten Combination, welche das aus Fluorenketon[4]) erhaltene Tetraphenylenpinacolin darstellt:



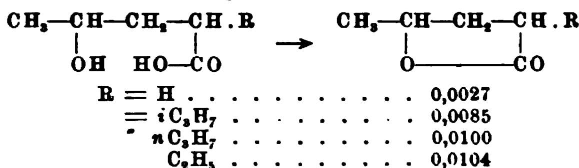


[1]) Lieb. Annal. 289, 1; vgl. A. Haller, Compt. rend. 122, 446. — [2]) O. Wallach, Ber. d. d. chem. Ges 29, 2962. — [3]) l. c. 826. — [4]) H. Klinger und C. Lonnes, l. c. 2152.

II. Sauerstoffhaltige Ringe.



1. E. Hjelt[1]) hat die Geschwindigkeit gemessen, mit welcher Oxysäuren in Lactone übergehen:

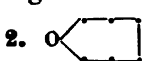


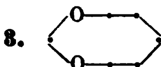
Der Unterschied ist hier also in Bezug auf die einzelnen Alkyle geringer, als wenn dieselben an dem das Alkoholhydroxyl tragenden Kohlenstoff stehen[2]).

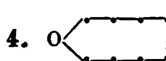
W. O. Emery[3]) beobachtete eine aufserordentlich grofse Tendenz zur Anhydridbildung bei der β-Acetglutarsäure. Dies ist offenbar auf die Collisionen und die Concurrenz zweier Carboxylgruppen in analoger Stellung zurückzuführen:

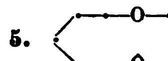


Die Benzoylverbindung verhält sich anders, was jedenfalls mit der durch das Phenyl bedingten Schwingungserschwerung zusammenhängt.



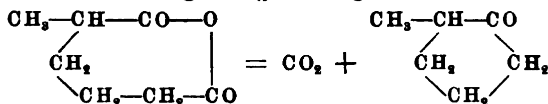






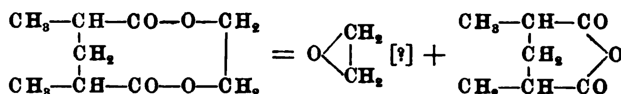
Diese glieder- und spannungsreichen Systeme sind von hervorragendem Interesse:

2. Die Anhydride der α-Alkyladipinsäuren[4]) zerfallen bei der Destillation in einen fünfgliedrigen Ring:

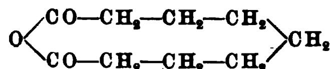


3. und 5. sind Methylen- bezw. Aethylenester der fumaroiden Dimethylglutarsäure, sie zerfallen beim Erhitzen im Vacuum in Anhydrid[5]):

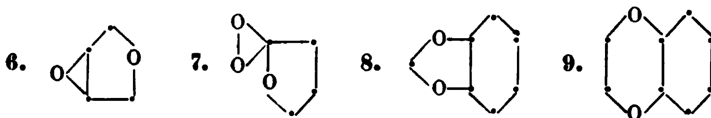
[1]) l. c. 1858. — [2]) l. c. 24, 1236; 27, 3331. — [3]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 306. — [4]) L. C. Montemartini, Gazz. chim. ital. 26 [2], 275 vgl. L. Etaix, Ann. chim. phys. 8, 370. — [5]) K. Auwers, Liebig's Ann. d. Chemie 292, 102.



4. stellt das Korksäureanhydrid dar, welches ebenso wie das Azeleïnsäureanhydrid:



von L. Etaix[1]) mit Hülfe der Säurechloride dargestellt wurde.



6. Diese Combination liegt im Monomethylenzuckersäurelacton von W. Henneberg und B. Tollens[2]) vor, während

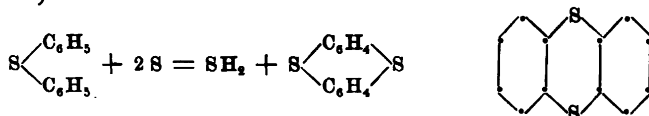
7. von L. Vanino und E. Thiele[3]) für das Bernsteinsäuresuperoxyd in Betracht gezogen wird.

Für die Spannungen in 8. und 9. ist es von Bedeutung, dafs die Ausbeute am Methylenbrenzcatechin (8) viel schlechter ist, als am Aethylenäther (9). Letzterer Ring scheint überhaupt sehr leicht zu Stande zu kommen[4]).

Tri- und tetracyklische hierher gehörige Combinationen sind für viele Farbstoffe von Wichtigkeit, wir müssen daher auf den Abschnitt „Theer- und Farbenchemie" verweisen.

III. Schwefelhaltige Ringe.

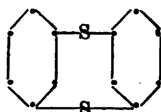
Dem Thianthren, welches aus Phenylsulfid und Schwefel entsteht[5]):



wird eine anthracenähnliche Structur zugeschrieben, während P. Genvresse[6]) dem aus Mesitylen, Schwefel und Aluminiumchlorid erhaltenen Hexamethyldiphenylendisulfür das folgende Skelett zu Grunde legt:

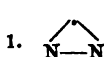
---

[1]) Ann. chim. phys. 8, 387, 398. — [2]) Liebig's Ann. d. Chemie 292, 44. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1729. — [4]) l. c. 29, Ref. 1193 (G. Tobias). — [5]) F. Krafft und R. E. Lyons, l. c. 29, 435. — [6]) Bull. soc. chim. 15, 1039.

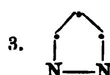


Ob bei dieser Reaction nicht „Methylgruppenwanderung“ [1]) eingetreten ist?

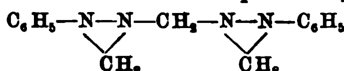
IV. Stickstoffhaltige Ringe.

1. 

2. 

3. 

1. Dieser Ring soll in dem aus Formaldehyd und Phenylhydrazin entstehenden Condensationsproduct [2])



vorliegen.

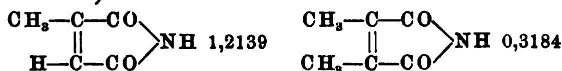
2. Die Stabilität der Succinimide wurde von A. Miolati und A. Lotti [3]) gemessen. Es ergab sich folgende Reihe:

CH_2-CO⟩N-R / CH_2-CO

R = C_6H_5		2,27
$C_6H_4.CH_3$	o	0,8558
	m	1,098
	p	1,12
Xylyl (2,3-Dimethyl)		0,8147
Xylyl (2,4-Dimethyl)		0,8658
Xylyl (3,4-Dimethyl)		1,270
Xylyl (2,6-Dimethyl)		0,1571
Xylyl (3,5-Dimethyl)		1,145
Xylyl (2,5-Dimethyl)		0,8757

Wie man sieht, ist die Besetzung beider Orthostellen vom gröfsten Einflufs.

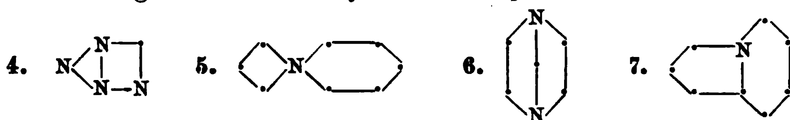
Auch der Einflufs einer Methylgruppe ist schon in der Fettreihe bedeutend [4]):



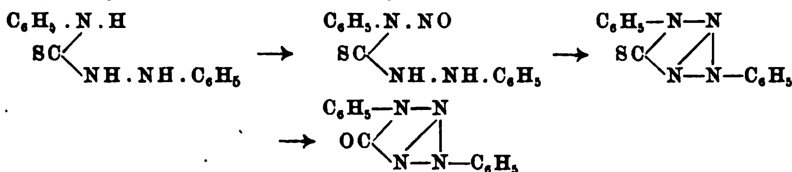
Die Zahlen bedeuten die relative Spaltungsgeschwindigkeit. „Dynamisch“ hat man dies als „Annäherungshindernisse“ des spaltenden Reagenzes aufzufassen [5]).

[1]) S. o., S. 136, 155; V. Meyer, Lucas. — [2]) J. W. Walker, Journ. Chem. Soc. 69, 1281. — [3]) Atti Accademia Lincei [5] 5 [1], 96. — [4]) l. c. 376. — [5]) Vergl. damit die Verseifungserscheinungen, S. 177.

3. Pyrazolsynthesen sind so viele durchgeführt worden, daſs eine Auswahl unmöglich erscheint. Nur auf die Erkenntniſs der Zugehörigkeit des Tartrazins zu dieser Gruppe sei auch an dieser Stelle [1]) aufmerksam gemacht. Aus Rücksicht auf den hier zur Verfügung stehenden Raum müssen auch die zahlreichen Einzelbeobachtungen über die Polyazine unbesprochen bleiben.



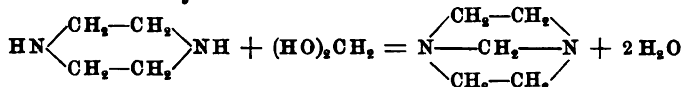
4. Isotetrazolonderivate wurden aus salpetriger Säure und Diphenylsulfosemicarbazid [2]) erhalten:



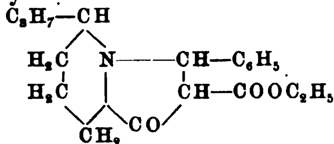
5. Aus n-γ-Brompropylpiperidin entsteht das Trimethylenpiperiliumbromid [3]):

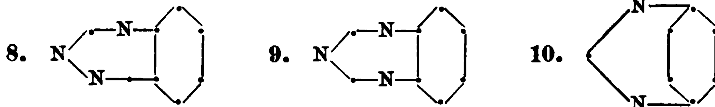


6. Diese Brückenbindung erzielte G. Rosdalsky [4]) aus Piperazin und Formaldehyd:



7. Coniin und Benzalmalonester vereinigen sich zum Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäureester [5]):



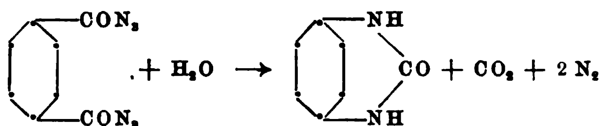


[1]) Vergl. Theer- und Farbenchemie. — [2]) M. Busch und J. Becker, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1686. — [3]) S. Gabriel und R. Stelzner, l. c. 2390. — [4]) Journ. f. prakt. Chemie **53**, 22. — [5]) J. Goldstein, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 816.

8. Diese Combination des sechs- und siebengliedrigen Ringes konnte M. Busch[1]) aus o-Amidobenzylphenylhydrazin und Formaldehyd nicht erreichen, während

9. R. Ziegelbauer[2]) aus o-Phenylendiamin und Dicyandiamid das dem Schema 9 entsprechende o-Phenylenbiguanid erhalten haben will.

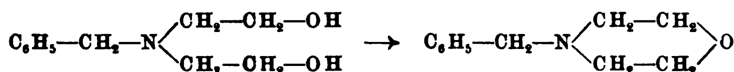
10. Terephtalazid und Wasser geben nach E. Davidis[3]) den p-Phenylenharnstoff:



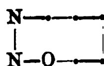
Die tri-, tetra- und pentacyklischen Combinationen sind hauptsächlich für verschiedene Farbstoffclassen von Bedeutung, weswegen hier von ihrer Besprechung abgesehen werden kann.

V. Sauerstoff- und stickstoffhaltige Ringe.

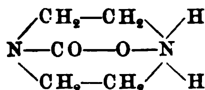
Aufser drei-, vier- und fünfgliedrigen Systemen sind auch zahlreiche Variationen der sechsgliedrigen studirt worden, von denen wir hier die Bildung des Benzylmorpholins aus Dioxyäthylbenzylamin[4]) erwähnen:



Ein achtgliedriger Ring liegt nach H. Caufse[5]) im Weinsäurephenylhydrazinderivat vor:



Eine „Brückenbindung" möge noch erwähnt werden, die G. Rosdalsky[6]) durch die Combination von Piperazin mit Kohlensäure erzielte:



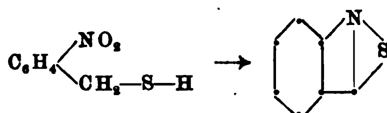
[1]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 426. — [2]) Monatshefte f. Chemie 17, 649. — [3]) Journ. f. prakt. Chemie 54, 87. — [4]) S. Gabriel und R. Stelzner, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2386. — [5]) Compt. rend. 122, 942; Bull. soc. chim. [3] 15, 664. — [6]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 24.

VI. Schwefel- und stickstoffhaltige Ringe.

In erster Linie fordert hier unser Interesse heraus die Ringschliefsung auf elektrolytischem Wege, welche zum Benzoësulfonimid[1]) geführt hat:

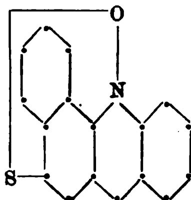


Ferner erwähnen wir, dafs aufser zahlreichen mono- und dicyklischen Combinationen auch ein tricyklisches Derivat in dem von S. Gabriel und R. Stelzner[2]) aus Nitrobenzylmercaptan erzeugten Benzoisothiazol bekannt wurde:



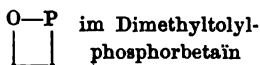
VII. Sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltiger Ring

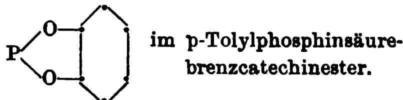
soll dem von F. Kehrmann und E. Locher[3]) dargestellten inneren Anhydrid einer Azoniumsulfosäure zu Grunde liegen:



VIII. Anderweitige Ringcombinationen.

Unter den von A. Michaelis[4]) neuerdings beschriebenen organischen **Phosphor**verbindungen begegnen wir auch Ringen:

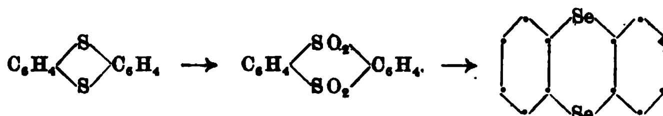




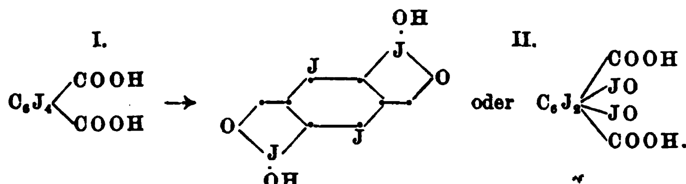
Das oben erwähnte Thianthren[5]) kann durch Behandeln seines Disulfons mit **Selen** in das Selenanthren übergeführt werden[6]):

---

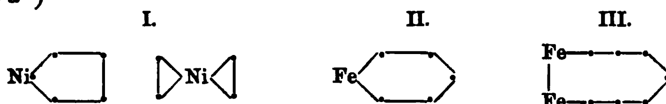
[1]) F. v. Heyden's Nachf., D. R.-P. 85491. Ref.: Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 625. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 162. — [3]) l. c. 29, 2072. — [4]) Liebig's Ann. d. Chemie 293, 265, 289. — [5]) S. 192. — [6]) F. Krafft und A. Kaschau, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 443.



Die noch nicht allzu häufig beobachtete ringschliefsende Kraft des **Jods** erhält eventuell eine neue Stütze durch das von J. Lütjens [1] aufgefundene Oxydationsproduct (II) der Tetrajodterephtalsäure (I):

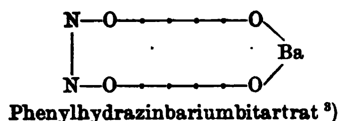


Zum Nickel I und Eisencarbonyl II gesellte A. J. Ferreira da Sylva [2])

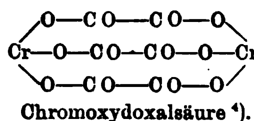


noch das Diferroheptacarbonyl III.

Auf die in den Salzen organischer Säuren mit mehrwerthigen Metallen vorliegenden Ringgebilde wollen wir nicht näher eingehen. Dafs dabei mitunter eine beträchtliche Ringgliederzahl aufzutreten scheint und „Brückenbindungen" vorkommen, soll doch wenigstens durch zwei Beispiele illustrirt werden:



Phenylhydrazinbariumbitartrat [3])



Chromoxydoxalsäure [4]).

Gruppenreagentien.

Die vielseitige Verwendbarkeit des Formaldehyds läfst diesen Körper wohl auch zum Gruppenreagens prädestinirt erscheinen. Das Material bedarf jedoch noch der Sichtung. Einstweilen mögen folgende neuere hierher gehörige Umsetzungen angeführt sein:

---

[1]) l. c. 2835. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 837. — [3]) H. Causse, l. c. 663. — [4]) A. Rosenheim, Zeitschr. f. anorg. Chemie 11, 203.

Mit Phenolen [1]); mit Tannin, Gerbsäure [2]); mit aromatischen Basen [3]); Trennung von primären dadurch [4]) und mit aromatischen Hydroxylaminen [5]).

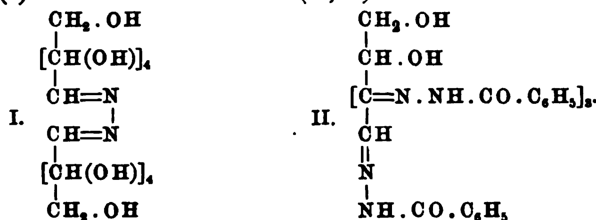
Benzaldehyd zum Nachweis von Ketonen zu verwenden, beruht auf der Benzaldehydreaction von Claisen. Neuere Versuche sind zur Aufklärung des Einflusses verschiedenartiger Gruppen von D. Vorländer und K. Hobohm [6]) unternommen worden. Dafs man bei weiterem Verfolgen den räumlichen Einflufs auf das Ausbleiben der Reaction aufdecken wird, ist sicher zu erwarten, zumal schon diesbezügliche Andeutungen für die Umsetzung von Aldehyden mit Acetondicarbonestern vorliegen [7]), die im Einklang stehen mit den bei Verkettungen anderweitig gemachten Erfahrungen.

Benzolsulfinsäure wird als Gruppenreagens für Chinon- und Chinonimidkörper von bestimmter Constitution empfohlen [8]).

Ueber die Verwendungsgrenze des Hydroxylamins [9]), des Phenylhydrazins [10]) und des Semicarbazids [11]) liegen viele Beobachtungen vor, deren Besprechung sehr verlockend erscheint, mit Rücksicht auf den Raum einstweilen aber leider unterbleiben mufs, bis die Erkenntnifs der hier obwaltenden Gesetzmäfsigkeiten weiter fortgeschritten ist.

Den Anfang einer solchen Erkenntnifs begrüfsen wir in den Arbeiten von G. Denigès über die Reaction der Acetylverbindungen mit Nitroprussidnatrium [12]).

Ein neues Gebiet eröffnet sich speciell für die Zuckerarten durch das Studium der Aldazine und Ketazine, z. B. Gluconaldazine (I) und der Benzosazone (II) [13]):



[1]) F. v. Heyden Nachf., Am. P. 563975. Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 813. — [2]) E. Merck, D. R.-P. 88082. 88841. l. c. 750, 932. — [3]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning, D. R.-P. 87934. l. c. 746. — [4]) l. c. 727. — [5]) Kalle u. Co., D. R.-P. 87972. l. c. 747. — [6]) l. c. 29, 1840. — [7]) P. Petrenko-Kritschenko, S. Stanischewsky, E. Arzibascheff, l. c. 29, 994, 2051. — [8]) O. Hinsberg u. A. Himmelschein, l. c. 2019. — [9]) V. Meyer, l. c. 830; H. Weidel, Monatshefte f. Chemie 17, 410; A. Claus und H. Häfelin, Journ. f. prakt. Chemie 54, 403; H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2080. — [10]) W. A. van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pay-Bas 15, 225; H. Rupe und G. Heberlein, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 623; H. Schott, l. c. 1989. — [11]) L. Marchlewski, l. c. 1031. — [12]) Bull. soc. chim. 15, 1059. — [13]) E. Davidis, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2308.

Mit einem Hinweis auf H. Schiff's Beiträge zur Biuretreaction[1]), auf die Farbenreactionen der synthetischen Arzneimittel[2]) und des Brucins von P. Pichard[3]) und auf die Erweiterung der Gruppe der photographischen Entwickler[4]) durch die hydrirten Oxychinoline[5]) möge diese gedrängte Uebersicht schliefsen.

Bestimmungsmethoden.

Methoden lassen sich bekanntlich nicht excerpiren. Wir müssen uns daher begnügen, anzudeuten, in welcher Richtung die qualitative und quantitative Analyse auf dem Gebiete der organischen Verbindungen hauptsächlich Fortschritte gemacht hat.

Kohlenstoff und Stickstoff auf nassem Wege zu bestimmen, schlägt P. Fritsch[6]) vor.

Stickstoff durch Ueberführung in Rhodanverbindungen nachzuweisen, empfiehlt H. Aufschläger[7]).

Aethylen und Benzoldampf zu bestimmen, haben F. Haber und H. Oechelhäuser[8]) unternommen.

Die Alkoholanalyse, speciell die Bestimmung des Fusels, hat eine grofse Literatur geschaffen, über die W. D. Bigelow ein sehr ausführliches Verzeichnifs publicirt[9]).

Formaldehyd in kleinen Mengen zu erkennen, soll durch eine Farbenreaction des Morphins[10]) oder Resorcins[11]) möglich sein.

Wie verschiedene Aldehyde mittelst Phenolen unterschieden werden können, lehren Barbet und Jandrier[12]), ebenso die Bestimmung von Estern in Alkoholen.

Den Pentosen-Nachweis mittelst der „Phloroglucin-Salzsäure-Absatz-Methode" zu führen, studirte B. Tollens[13]).

Phenol[14]), Kresole[15]) quantitativ zu bestimmen, ist für die Desinfectionstechnik von Bedeutung.

Milchsäure, Bernsteinsäure im Wein quantitativ nachzuweisen, bemühte sich J. A. Müller[16]).

Salicylsäure[17]) kann ähnlich dem Phenol mittelst Bromlösung bestimmt werden.

---

[1]) l. c. 298, 1354. — [2]) F. X. Mörk, Ann. Journ. Pharm. 68, 394. — [3]) Compt. rend. 123, 590. — [4]) Jahrb. 5, 215 (1895). — [5]) Lembach und Schleicher, D. R.-P. 89181. Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 1198. — [6]) Liebig's Ann. d. Chemie 294, 79. — [7]) Zeitschr. für anal. Chemie 35, 314. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2700. — [9]) Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 397. — [10]) L. Kentmann, Pharm. Gen.-Anz. 8, 356. — [11]) Lebbin, Pharm. Ztg. 41, 681. — [12]) Ann. Chim. anal. appliq. 1, 325, 367. — [13]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1202. — [14]) H. Fresenius und C. Makin, Zeitschr. anal. Chemie, 35, 325. — [15]) Apoth.-Ztg. 11, 568. — [16]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1203. — [17]) F. Freyer, Chem.-Ztg. 20, 820.

Für die Methylaminderivate theilte M. Delépine[1]) Trennungsmethoden mit.

Caffëin mittelst des Wagner'schen Reagenzes (Jodjodkalium) zu bestimmen, gaben M. Gomberg[2]) und W. A. Puckner[3]) an.

Endlich seien noch die Winke hervorgehoben, welche G. v. Ritter[4]) für die quantitative Bestimmung des Zinks in organischen Salzen giebt.

Ehe wir schliefslich, wie jedes Jahr, zur Uebersicht über die durch besonders charakteristische Eigenschaften ausgezeichneten Repräsentanten der einzelnen Körperclassen schreiten, müssen wir der werthvollen Beiträge gedenken, welche F. Krafft und H. Weilandt durch Anwendung eines bis zur Erscheinung des Kathodenlichtes getriebenen Vacuums für die Siedepunkte[5]) und Sublimationstemperaturen[6]) organischer Verbindungen geliefert haben. Schon aus der kleinen Zusammenstellung der Kohlenwasserstoffe:

Normalparaffin	Siedepunkt bei 0 mm	Siedepunkt bei 15 mm	Differenz
$C_{17}H_{36}$	81°	170°	89°
$C_{18}H_{38}$	98°	181,5°	83,5°
$C_{19}H_{40}$	111°	193°	82°
$C_{20}H_{42}$	121°	205°	84°
$C_{21}H_{44}$	129°	215°	86°
$C_{22}H_{46}$	136,5°	224,5°	88°
$C_{23}H_{48}$	142,5°	234°	91,5°
$C_{27}H_{56}$	172°	270°	98°
$C_{31}H_{64}$	199°	302°	103°
$C_{32}H_{66}$	205°	310°	105°

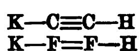
gehen die hier beobachteten sehr regelmäfsigen Differenzen zwischen den benachbarten Homologen hervor. Sehr wichtig für die praktische Anwendung ist ferner das bedeutende Sinken des Siedepunktes. Ebenso sinken auch die Sublimationstemperaturen z. B. beim Benzil auf 104 bis 105°, beim Benzophenon auf 95°, Anthracen 103 bis 104°, Alizarin 153°, Caffeïn 116°, Antipyrin 141 bis 142°. Welche Bedeutung dies für Reindarstellungen hat, liegt auf der Hand.

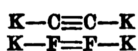
---

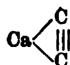
[1]) Ann. chim. phys. [7] 9, 439, 465; vergl. auch H. Fleck, Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 670. — [2]) l. c. 331. — [3]) l. c. 978; vergl. auch Georges, Journ. Pharm. Chim. [6] 4, 58. — [4]) Zeitschr. anal. Chemie 35, 311. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1316. — [6]) l. c. 2240.

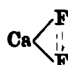
I. Kohlenwasserstoffe.

Ueber das Acetylen äufserte sich A. Harpf[1]) dahin, dafs dasselbe als eine Kohlenwasserstoffsäure zu betrachten sei, deren Salze der Fluorwasserstoffsäure entsprächen:





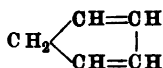




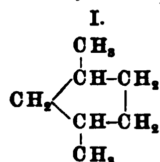
Die Explosivität eines Gemisches von Acetylen und Luft begann schon bei einem Gehalt von 3 Proc. des Kohlenwasserstoffs wahrnehmbar zu werden. Sind 81 Proc. Acetylen vorhanden, so ist die Grenze der Explosionsfähigkeit überschritten[2]). Wie Druck, Stofs und Wärme den Eintritt der Explosion beeinflussen, studiren Berthelot und Vieille[3]).

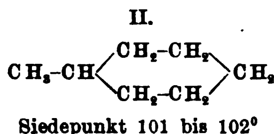
Auf die Kritik, welche F. Haber[4]) an der Berthelot'schen Theorie der pyrogenen Reactionen übt und zu welchen Schlufsfolgerungen dieser Autor in Bezug auf die aliphatischen Kohlenwasserstoffe kommt, kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

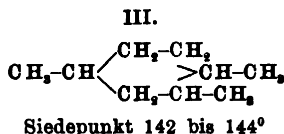
Die ringförmigen Kohlenwasserstoffe sind durch mehrere neuere Vertreter bereichert worden, unter welchen wir noch einmal[5]) auf das „Inden der Fettreihe", das Cyclopentadien



das sich im Steinkohlentheer findet[6]), ferner auf das synthetisch gewonnene Dimethylpentamethylen I[7]), Methylhexamethylen II[8]) und auf das Nononaphten III[9])







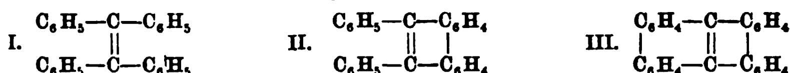
aufmerksam machen, welche letzeren für die Identificirung der Naphtene von Interesse sind.

Das Auftreten von gefärbten Kohlenwasserstoffen ist neuerdings durch mehrere Beobachtungen bestätigt worden. Lösungen

---

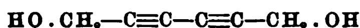
[1]) Chem.-Ztg. 20, 439. — [2]) F. Clowes, Eng. and Min. Journ. 62, 322. — [3]) Chem.-Ztg. 20, 852. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2691; s. auch S. 3000. — [5]) S. o. S. 153, 180. — [6]) G. Krämer und A. Spilker, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 553. — [7]) N. Zelinsky und M. Rudsky, l. c. 405. — [8]) N. Zelinsky u. A. Generosow, l. c. 731. — [9]) N. Zelinski u. A. Reformatzky, l. c. 215.

und Schmelzflufs des farblosen Diphenyldiphenylenäthylens (II) sind intensiv citronengelb[1]). Danach stellt dieser Körper das Zwischenglied dar zwischen dem ganz farblosen Tetraphenyläthylen (I) und dem rothen Dibiphenyläthylen (III)[2]):



II. Sauerstoffverbindungen.

Unter den Alkoholen dürfte das bei 111 bis 112° schmelzende Glycol[3]):



interessiren, ferner die Darstellung von Aluminiumalkoholaten[4]):

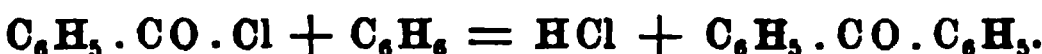
$Al(O.CH_3)_3$ zersetzt sich beim Erhitzen.

$Al(O.C_2H_5)_3$,	Schmelzpunkt 132 bis 136°,	Siedepunkt 207 bis 209°	bei 12 m,
$Al(O.C_3H_7)_3$	" 99 " 105°	" 263 " 264°	" 12 "
$Al(O.iC_4H_9)_3$	" 210 " 212°	" 250 " 254°	" 12 "

Aromatische Aldehyde stellte L. Bouveault[5]) aus den Glyoxylsäuren in folgenden Phasen dar:

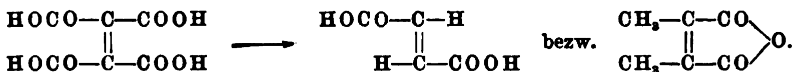


Aromatische Ketone werden mittelst Antimonchlorür erzeugt[7]):



$$C_6H_5.CO.Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5.CO.C_6H_5.$$

Von den Säuren dürfte die Dicarbintetracarbonsäure[8]) ein gewisses Interesse beanspruchen, die beim Erhitzen kein Anhydrid, sondern, je nach den Versuchsbedingungen, Fumarsäure oder Pyrocinchonsäure liefert:



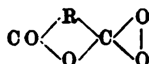
Aus dem Hämatin hat W. Küster[9]) Hämatinsäuren, $C_8H_{10}O_5$ und $C_8H_{10}O_6$, gewonnen, die den hydrirten Phtalsäuren nahe zu stehen scheinen.

---

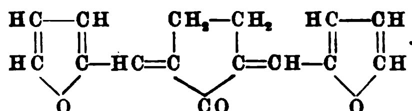
[1]) H. Klinger und O. Lonnes, l. c. 29, 739, 2157. — [2]) C. Gräbe, B. v. Mantz und H. Stindt, Liebig's Ann. d. Chemie 290, 238 und l. c. 291, 1. — [3]) R. Lespieau, Compt. rend. 123, 1295. — [4]) W. Tischtschenko, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28, 412; H. W. Hillger, Amer. Chem. Journ. 18, 621; vergl. auch G. Perrier, Compt. rend. 122, 195. — [5]) Compt. rend. 1543. — [6]) S. o. S. 156. — [7]) W. J. Comstock, Amer. Chem. Journ. 18, 550. — [8]) C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1291. — [9]) Monographie bei F. Pietzker, Tübingen.

Aus der bei der Verseifung des Wollfettes erhaltenen Masse isolirten L. Darmstädter und J. Lifschütz[1]) u. a. Lanopalmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_3$, Carnaubasäure, $C_{24}H_{48}O_2$ und Lanocerinsäure, $C_{30}H_{60}O_4$.

Von Superoxyden wurde das aus Aceton und Wasserstoffsuperoxyd hergestellte Tricykloacetonsuperoxyd, $(C_3H_6O_2)_3$, als Sprengmittel patentirt[2]); L. Vanino und E. Thiele[3]) studirten Succinyl-, Fumar-, Acetyl-, Phenacetyl-, o-Toluylsäure und Camphersäuresuperoxyd, dem sie die Structur



beilegen. Auf die neueren Arbeiten über Anemonin[4]), Cellulose[5]), Cholesterin[6]), Luteolin[7]), Morin[8]), Onocerin[9]) und das Pyroxanthin kann hier nur hingewiesen werden. Letzterer Körper, aus dem rohen Holzgeist gewinnbar, ist identisch mit Difurfuralketopentamethylen[10]):



III. Halogenverbindungen.

Säurefluoride, die beständiger als die entsprechenden Chlorverbindungen sind und an der Luft nicht rauchen, stellten Meslans und F. Girardet[11]) nach folgender Gleichung dar:



$$2\,CH_3CH_2COCl + ZnF_2 = ZnCl_2 + 2\,CH_3CH_2COF.$$

Auch aus den Säureanhydriden können Fluoride gewonnen werden[12]):

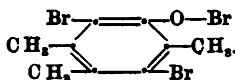


$$(CH_3CO)_2O + HF = CH_3COOH + CH_3COF.$$

Ueber das Dibrompseudocumenolbromid und analoge Verbindungen hat K. Auwers[13]) berichtet, z. B.:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1474, 2890. — [2]) R. Wolffenstein, D. R.-P. 84953. l. c., Ref. 195. — [3]) l. c. 29, 1724. — [4]) Monatsh. f. Chem. 17, 284. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1457. — [6]) Monatsh. f. Chem. 17, 579. — [7]) l. c. 422 und Journ. Chem. Soc. 69, 799. — [8]) l. c. 792. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2986. — [10]) D. Vorländer und K. Hobohm, l. c. 1839. — [11]) Compt. rend. 122, 239. — [12]) A. Colson, l. c. 243. — [13]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1095.

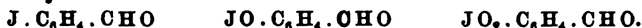


Ueber Jodo- und Jodosobenzol bezw. -toluol, sowie über Diphenyljodoniumjodid:



$$JO_2 . C_6H_5 \qquad JO . C_6H_5 \qquad (C_6H_5)_2J . J$$

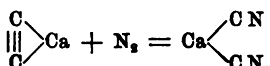
machte C. Willgerodt [1]) genauere Angaben, während wir Th. S. Patterson [2]) die Kenntnifs der Jod-, Jodoso- und „Jodoxy"-benzaldehyde verdanken:



$$J . C_6H_4 . CHO \qquad JO . C_6H_4 . CHO \qquad JO_2 . C_6H_4 . CHO.$$

IV. Stickstoffverbindungen.

Von mehreren Patenten, welche auf die Darstellung von Cyanverbindungen genommen wurden, heben wir die Ueberführung der Carbide [3]) durch Stickstoff und Wasserdampf in Cyanide hervor. Wird den Ingredientien Eisen beigemengt, so entstehen Ferrocyansalze:



$$\overset{C}{\underset{C}{|||}} > Ca + N_2 = Ca < \begin{matrix} CN \\ CN. \end{matrix}$$

Das echte Cyanoform hat neuerdings H. Schmidtmann [4]) aus Malonnitril und Chlorcyan erhalten:



$$(CN)_2 . CH . Na + ClCN = NaCl + (CN)_3CH.$$

Dasselbe bindet ein Molekel „Krystallalkohol".

Antipyrinderivate und -reactionen sind von L. Knorr und seinen Schülern beschrieben worden [5]).

Atisin, das Alkaloid von Aconitum heterophyllum, besitzt die Formel $C_{22}H_{31}NO_2$ [6]).

Atroscin, $C_{17}H_{21}NO_4$, ist der Begleiter des Hyoscins im sog. Scopolamin [7]).

Berberin, $C_{18}H_{21}NO_3$, existirt in einer krystallinischen und einer amorphen Modification [8]).

Chlorophyll [9]), das von E. Schunck und L. Marchlewski als Pyrrolderivat erkannt wurde, ist wieder weiter studirt worden,

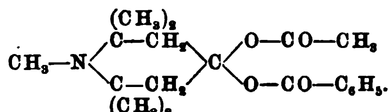
---

[1]) l. c. 1567, 2008. — [2]) Journ. Chem. Soc. 69, 1003. — [3]) N. Caro und A. Franck, D. R.-P. 88363; Ref.: Chem.-Ztg. 20, 743. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1171. — [5]) Liebig's Ann. d. Chemie 293, 1. — [6]) H. A. D. Jowett, Chem. News 74, 120; vergl. Journ. Chem. Soc. 69, 1518. — [7]) O. Hesse, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1777, 2439; vergl. E. Schmidt, l. c. 2009. — [8]) M. Scholtz, l. c. 2056. — [9]) Jahrb. 5, 220 (1895). Liebig's Ann. d. Chemie 290, 306. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1347, 1766; Journ. f. prakt. Chemie 54, 42.

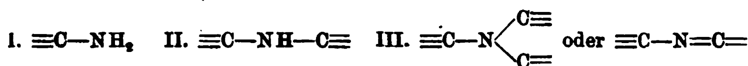
ohne dafs sich ein tieferer Einblick in seine Constitution ergeben hätte.

Chinaalkaloide. F. Koneck von Norwall[1]) führte Cinchonidin, Chinin und Chinidin in Tetrahydrokörper über; W. Königs[2]) ersetzte im Chinin, $C_9H_5(OCH_3)N.C_{10}H_{15}(OH)N$, und im Cinchonidin $C_9H_6N.C_{10}H_{15}(OH)N$, die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff.

Eucaïn[3]), ein Ersatzmittel des Cocaïns, hat folgende Structur:



Glutinpepton enthält nach C. Paal[4]) mindestens drei Stickstoffatome, die in folgenden Bindungsverhältnissen stehen:



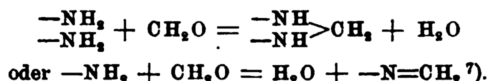
Morphin. E. Vongerichten[5]) hat seine früheren Studien wieder aufgenommen und die Spaltung des Methylmorphimethinmethylhydroxyds:

$$C_{18}H_{20}NO_3.CH_3.CH_3.OH = N(CH_3)_3 + C_2H_4 + 2H_2O + C_{15}H_{10}O_2,$$

sowie die Beziehungen des Methylpseudomorphins zum Pseudomorphin und Morphin beschrieben.

Pellotin, $C_{13}H_{21}NO_3$, ein Cacteenalkaloid, ist eine tertiäre Base mit zwei Methoxylgruppen[6]).

Protogene sind Methylenverbindungen aus Serum- oder Ovoalbumin und Formaldehyd und entstehen nach folgendem Schema:



oder $-NH_2 + CH_2O = H_2O + -N{=}CH_2$ [7]).

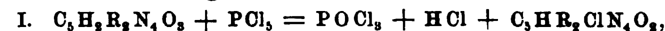
Stachydrin, $C_7H_{13}NO_2$, kommt in den Blättern der bitteren Orange (Citrus vulgaris) vor. Ob der Körper $(CH_3)_2N.C_4H_6COOH$ ein Angelicasäurederivat ist, bleibt vorläufig unentschieden[8]).

Tropin. Aus der beträchtlichen Literatur[9]) sei wenigstens hervorgehoben, dafs R. Willstätter Tropin und ψ-Tropin als geometrisch-isomere Körper auffafst.

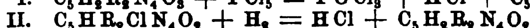
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 801. — [2]) l. c. 372. — [3]) Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, Chem.-Ztg. 20, Repert. 145. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1087; vergl. O. Löw, Chem.-Ztg. 20, 1000. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 65 und Liebig's Ann. d. Chemie 294, 206. — [6]) A. Heffter, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 216. — [7]) F. Blum, Berl. klin. Wochenschrift 33, 27. — [8]) E. Jahns, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2065. — [9]) l. c. 29. 421, 936, 1576, 1636, 2229, 3271; Ref. 889, 1194.

Xanthin. E. Fischer hat sich die Ueberführung der Dialkylharnsäuren in Homologe des Xanthins:

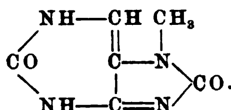


$$\text{I.}\quad C_5H_2R_2N_4O_3 + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_5HR_2ClN_4O_2,$$



$$\text{II.}\quad C_5HR_2ClN_4O_2 + H_2 = HCl + C_5H_2R_2N_4O_2$$

patentiren [1]) lassen. Die Körper sollen wie Caffeïn für therapeutische Zwecke oder als Genufsmittel verwendet werden. Das im Harn nach dem Genufs von Caffeïn und Theobromin auftretende Methylxanthin hat nach S. Bondzyński und R. Gottlieb [2]) die folgende Constitution:



V. Anderweitige Verbindungen.

Den Triphenylmethanverbindungen entsprechende **siliciumhaltige** Basen hat Ch. Combes [3]) beschrieben:



I. $H{-}Si[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$
Schmelzp. 152°



II. $HO{-}Si[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$
Schmelzp. 188—189°

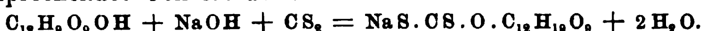


III. $Si[C_6H_4N(CH_3)_2]_4$.
Schmelzp. 225°

Die Lösungen sowie das Chlorwasserstoffsalz der II. Verbindung sind farblos.

Von **Schwefel**verbindungen, die theilweise schon oben [4]) berücksichtigt sind, tragen wir noch folgende nach:

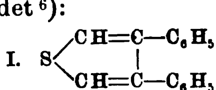
Viscose ist ein dem Typus des xanthogensauren Natrons entsprechendes Cellulosederivat:

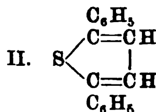


$$C_{12}H_9O_9OH + NaOH + CS_2 = NaS.CS.O.C_{12}H_{19}O_9 + 2H_2O.$$

Sie soll einen Ersatz für Collodium bilden [5]).

Aus Zimmtsäure und Schwefel entstehen isomere Diphenylthiophene I, II, aus Zimmtsäureester dagegen wird ein sauerstoffhaltiger, nicht der Thiophenreihe angehörender Körper III gebildet [6]):

I. 

II. 



III. $C_9H_6S_2O$.

Letzterer ist durch seine therapeutische Wirkung ausgezeichnet.

Selenverbindungen sind um folgende Repräsentanten vermehrt worden [7]):

---

[1]) D. R.-P. 86 562. l. c., Ref. 462. — [2]) Archiv f. exper. Pathologie 37, Heft 4 und 5; Ref. Chem.-Ztg. 20, Repert. 230. — [3]) Compt. rend. 122, 622. — [4]) S. 186, 192, 196. — [5]) L. Vossen, Chem.-Ztg. 20, 385. — [6]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R.-P. 87 931. Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 745. — [7]) F. Krafft und R. E. Lyons, l. c. 29, 424; s. a. o. 197.

$C_6H_5 . SeO_2 . C_6H_5$	$C_6H_5 . SeCl_2 . C_6H_5$	$C_6H_5 . Se{\overset{\displaystyle O}{\angle}}OH, NO_3H$
Diphenylselenon	Diphenylselenidchlorid	aus Diphenyldiselenid und
Schmelzp. 155°	Schmelzp. 175—180°	Salpetersäure.

Grofs war die Ernte auf dem Gebiete der **Phosphor**verbindungen.

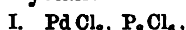
Die dem Harnstoff entsprechende, aus Phosphorwasserstoff und Phosgen:



$$2 PH_3 + COCl_2 \longrightarrow PH_2—CO—PH_2 + 2 HCl$$

entstehende gelbe pulverförmige, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung soll als Medicament Verwendung finden [1]).

Die aus Alkohol und dem Palladophosphorchlorür I entstehenden Krystalle





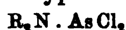
$$\text{I. } PdCl_2, P_2Cl_6, \qquad \text{II. } PdCl_2, P_2(C_2H_5O)_6$$

sind Aether des Typus II. Sie bilden sich, wenn die Ingredientien bei Anwesenheit von Kalk unter einer Glocke verweilen [2]).

Eine gröfsere Abhandlung über die Chorphosphine der aromatischen Reihe und ihre Derivate hat A. Michaelis [3]) veröffentlicht. Aus dem reichen Material seien hier folgende Typen angeführt:

$R—PCl_2$	$R . POCl_2$		$R . PSCl_2$
Chlorphosphine	Oxychlorphosphine		Sulfochlorphosphine
$R . PSeCl_2$	RPH_2	$RPO(CH_3)_2$	$R_2PO . OH$
Selenchlorphosphine	Phosphine	Phosphinoxyde	Phosphinsäuren
$R . PO_2H_2$	$R . P{=}N . NHR$		$RN{=}PO . NHR$
Phosphinige Säuren	Phosphinhydrazone		Oxyphosphazoverbindungen [4]).

Endlich haben A. Michaelis und K. Luxembourg [5]) Untersuchungen begonnen über die Ersetzung des Iminwasserstoffs durch Repräsentanten fast aller Reihen des periodischen Systems, von denen wir die Typen:







$$R_2N . AsCl_2 \qquad R_2N . SiCl_3 \qquad R_2N . BCl_2$$

hervorheben. Mit solchen Untersuchungen wird der Zusammenhang der Kohlenstoffverbindungen mit den Verbindungen der anderen Elemente aufs Deutlichste documentirt und damit werden die Pfeiler zu jener grofsen Brücke geschlagen, über welche die Arbeitsresultate der „Organiker" der „Chemie der Elemente" zugänglich gemacht werden können:

„Die bei den Kohlenstoffverbindungen angewendeten Untersuchungsmethoden stellen allgemeine Methoden dar, deren Anwendung unentbehrlich ist für die specielle chemische Erforschung irgend eines anderen Elementes [6])".

---

[1]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 89 599. l. c., Ref. 1195. — [2]) Finck, Compt. rend. 123, 603. — [3]) Liebig's Ann. d. Chemie 293, 193, 261; 294, 1. — [4]) A. Michaelis und E. Silberstein, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 716. — [5]) l. c. 710. — [6]) N. Menschutkin in der Vorrede zu dem S. 117 citirten Werke.

Physiologische Chemie.

Von

F. Röhmann.

Als im verflossenen Jahre nach dem Tode Hoppe-Seyler's der Lehrstuhl für physiologische Chemie in Strafsburg neu zu besetzen war, richteten sich die Augen Aller in erster Linie auf seinen hervorragendsten Schüler E. Baumann. Als dann Baumann nicht geneigt war, Freiburg mit Strafsburg zu vertauschen, da zeigte die Schwierigkeit, welche die Wahl eines geeigneten Nachfolgers machte, wie gering die Zahl der physiologischen Chemiker in Deutschland ist und wie gering das Interesse, welches dem Fach der physiologischen Chemie in mafsgebenden Kreisen entgegen gebracht wird. Um so schmerzlicher mufste es alle diejenigen, welche auf eine Weiterentwickelung der physiologischen Chemie in Deutschland hofften, berühren, als sie die Kunde von dem plötzlichen am 3 November 1896 erfolgten Tode E. Baumann's (geb. in Cannstadt am 12. Dec. 1846) erreichte. War er es doch gewesen, der durch eine Reihe grundlegender Arbeiten die Wissenschaft und die Heilkunde mächtig gefördert hatte und bei seiner Schaffensfreudigkeit und der Vielseitigkeit seines Geistes neue Erfolge zu erringen versprach.

Eine seiner ersten Entdeckungen war die der Aetherschwefelsäuren im Harn. Er stellte die Phenyl-, Kresyl-, Brenzcatechinschwefelsäure aus dem Harn dar und arbeitete eine Methode zur synthetischen Darstellung derselben aus. In der quantitativen Bestimmung der Aetherschwefelsäuren des Harns gab er der Medicin ein werthvolles Hülfsmittel, um die Fäulnifsvorgänge im Darm zu verfolgen. Er selbst untersuchte eingehend die Beziehungen zwischen den im Darm entstehenden aromatischen Substanzen und den Phenolen und aromatischen Oxysäuren des Harns.

Die Aetherschwefelsäuren waren gelegentlich von Versuchen über das Harnindican entdeckt worden. Erst nachdem bereits die Aetherschwefelsäuren der Phenole aus Harn gewonnen worden

waren, gelang Baumann unter der Mitwirkung von L. Brieger die Darstellung der Indoxylschwefelsäure.

Nach Fütterung von Bromphenol beobachtete er im Harn des Hundes das Auftreten einer eigenthümlichen Säure, Bromphenylmercaptursäure. Er erkannte sehr bald, dafs sie in naher Beziehung zum Cystin steht und wies somit nach, dafs das Cystin, welches bisher nur in äufserst seltenen Fällen im Harn beobachtet war, ein intermediäres Product der Eiweifszersetzung ist.

Als er später einen Fall von Cystinurie untersuchen konnte, entdeckte er in demselben gleichzeitig Diamine, welche zuerst von Brieger unter den Fäulnifsproducten, bisher aber noch nie im Harn gefunden worden waren. Er führte das Auftreten des Cystins und der Diamine auf ungewöhnliche bacterielle Zersetzungen im Darme zurück.

E. Baumann erkannte als denjenigen Stoff, welcher dem Harn der sog. Alkaptonurie seine eigenthümliche Beschaffenheit verleiht, die Homogentisinsäure[1]).

Gemeinsam mit Kast[2]) führte er den Nachweis der hypnotischen Wirkung der Aethylsulfongruppen bei löslichen, schwer zersetzbaren Sulfonen.

Noch frisch in aller Gedächtnifs ist die Entdeckung des Jodothyrins[3]).

Gemeinsam mit seinen Schülern E. Roos und E. Goldmann bearbeitete E. Baumann[4]) eine Reihe von Fragen, welche durch die Entdeckung des Jodothyrins angeregt waren. Es wurde festgestellt, dafs das Jodothyrin der lebenswichtige Bestandtheil der Schilddrüse ist. Es besitzt alle Eigenschaften des frischen Organs, wirkt in charakteristischer Weise auf Kröpfe, heilt Myxödem und zeigt seine Einwirkung auf den Gesammtstoffwechsel in der vermehrten Stickstoffausscheidung durch den Harn. Seine Wirksamkeit beruht nicht auf dem Jodgehalt als solchem — denn schon Dosen von 1 mg Jodothyrin, welche etwa $^1/_{10}$ mg Jod enthalten — sind wirksam, sondern auf der eigenartigen organischen Bindung, in welcher das Jod im Jodothyrin enthalten ist.

Die Bestimmung des Jods in den Drüsen verschiedener Thiere und des Menschen zeigte erhebliche Schwankungen, die in naher Beziehung zum Jodgehalt der Nahrung stehen. Durch Fütterung mit Fleisch kann man die Menge des Jods in der Schilddrüse des Hundes sehr erheblich herabdrücken. Durch Fütterung mit Stockfischen, welche relativ viel Jod enthalten, oder durch Fütterung mit der Thymusdrüse von Kalb und Rind, in welcher ebenfalls,

---

[1]) Jahrb. 1, 245 (1891). — [2]) Ibid. 260. — [3]) Ibid. 5, 244 (1895). — [4]) Münch. med. Woch. 1896, Nr. 14 u. 47. Zeitschr. f. physiol. Chem. 21, 481; 22, 1 u. 18 (1896).

wenn auch in geringer Menge, eine dem Jodothyrin ähnliche Substanz enthalten ist, läfst sich der Jodgehalt der Schilddrüse steigern; ebenso durch Jodkalium, Jodoform u. a. Es geschieht dies aber langsamer, als wenn man dem Organismus das Jod direct in Form von Jodothyrin oder Schilddrüse zuführt.

Für die Bedeutung des Jodothyrins ist es bezeichnend, dafs in denjenigen Gegenden, wo Kropf häufig vorkommt, der Jodgehalt der Schilddrüsen erheblich geringer als in anderen Gegenden ist.

Das Jodothyrin ist in der Schilddrüse nur zum kleinsten Theile frei enthalten; die Hauptmenge ist an ein Albumin, ein kleinerer Theil an ein Globulin gebunden. Extrahirt man nämlich die zerkleinerten Schilddrüsen mit 0,75 proc. ClNa-Lösung, so gehen alle jodhaltigen Verbindungen in Lösung. Verdünnt man hierauf den Salzwasserauszug mit dem 15 fachen Volumen Wasser, so trübt er sich und beim Einleiten von Kohlensäure fällt eine bereits von Bubnow beobachtete Globulinsubstanz aus. Die von der Globulinsubstanz abfiltrirte Lösung giebt nach dem Ansäuern mit Essigsäure beim Kochen eine reichliche Coagulation der Albuminsubstanz; das Filtrat der letzteren ist jodfrei. Durch Auskochen mit Alkohol wird dem coagulirten Eiweifs freies Jodothyrin entzogen. Aus dem Globulin, in bei Weitem gröfserer Menge aber aus dem coagulirten Albumin erhält man nach vorgängiger Verdauung oder Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine unlösliche Substanz, aus welcher sich das Jodothyrin durch Alkohol extrahiren läfst.

Die Globulin- und Albuminniederschläge reifsen möglicherweise nur die eiweifsartige Muttersubstanz des Jodothyrins mit nieder, sind aber vielleicht nicht, wie Baumann anzunehmen scheint, als zwei verschiedene Arten von Jodothyrinverbindungen aufzufassen.

Nach Versuchen von S. A. Notkin[1]) enthält die Schilddrüse auch einen specifisch wirksamen jodfreien Eiweifskörper, das Thyroproteïd. Dasselbe wird aus den Salzwasserauszügen der Schilddrüsen durch Fällen mit dem gleichen Volumen gesättigten Ammoniumsulfats erhalten. Dasselbe ist chemisch dadurch charakterisirt, dafs es beim längeren Kochen mit Wasser oder sehr verdünnten Säuren ein nicht reducirendes Kohlenhydrat abspaltet, aus welchem beim Kochen mit stärkeren Säuren eine reducirende Substanz entsteht, die ein in schönen Rosetten krystallisirendes Osazon vom Schmelzpunkt 160° liefert. Nach Notkin ist das Thyroproteïd ein giftiges Eiweifsproduct des allgemeinen Stoffwechsels. Es wird in der Schilddrüse durch ein Enzym ähnlich wie beim Kochen mit Wasser gespalten. Der Eiweifstheil vereinigt sich

---

[1]) Virch. Arch. 144, Suppl. 244 (1896).

mit dem Jodothyrin, wodurch das Thyroproteïd nicht nur entgiftet, sondern zu einem für gewisse Organe sehr wichtigen Stoff umgewandelt werde.

Die Eigenartigkeit der in der Schilddrüse enthaltenen Jodverbindung zeigt sich auch darin, dafs nach Versuchen, welche Werner Rosenthal[1]) ebenfalls in Baumann's Laboratorium anstellte, Fütterung mit Brom, sei es in anorganischer oder organischer Bindung, keine Anhäufung irgend einer Bromverbindung in der Schilddrüse bewirkt. Sie enthält Brom, aber nicht mehr als die Milz und weniger als die Leber und besonders die Nieren.

Ziemlich gleichzeitig mit diesen Beobachtungen, welche in überraschender Weise die Bedeutung eines bisher im Thierkörper nicht vermutheten Elementes bewiesen, machte E. Drechsel[2]) die Entdeckung, dafs Jod in organischer Bindung auch im Achsenskelett von Gorgonia Cavolinii, einer Rindenkoralle, enthalten ist. Der Hauptbestandtheil desselben, das Gorgonin, ist nach E. Drechsel ein jodhaltiges Keratin, ein jodirtes Albuminoid, das unter der Einwirkung von Baryt die Jodgorgosäure liefert, eine Säure, welche die Formel einer Amidojodbuttersäure, $C_4H_8NSO_2$, besitzt. Da das Gorgonin beim Kochen mit Salzsäure freies Jod entweichen läfst, während die Jodgorgosäure dies nicht thut, so spricht E. Drechsel die Vermuthung aus, dafs das ursprünglich bei der Spaltung des Gorgonins entstehende Product eine Jodoso- oder Jodoamidobuttersäure sein könnte.

Das Caseïn, welches zur Zeit von den Höchster Farbwerken in grofser Reinheit hergestellt wird, besitzt eine grofse Bedeutung als Ausgangsmaterial für chemische und physiologische Versuche. Der Nährwerth desselben wurde von E. Salkowski[3]) und unabhängig davon von G. Marcuse[4]) festgestellt. Die Natrium-, weniger gut die Ammoniakverbindung des Caseïns läfst sich als Nährpräparat verwenden.

Eine Benutzung desselben auch für die Ernährung von Säuglingen — besonders bei Verdauungsstörungen — erscheint von vornherein nicht unzweckmäfsig; hierzu wäre aber wünschenswerth, dafs die Frage nach der Identität des Caseïns der Frauen- und Kuhmilch, die trotz der Arbeit von Wroblewski[5]) noch eine offene ist, einer erneuten Bearbeitung unterzogen und unsere Kenntnisse von der Zusammensetzung der Frauenmilch erweitert würden. Wie unvollkommen dieselben bisher gewesen sind, wie sehr somit das Fundament für eine rationelle künstliche Ernährung

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 227 (1896). — [2]) Zeitschr. f. Biol. 33, 85 (1896). — [3]) D. med. Woch. 1896, Nr. 15. — [4]) Pflüg. Arch. 64, (1896). — [5]) Jahrb. 4, 286 (1894).

des Säuglings fehlte, zeigen die Analysen der Frauenmilch von Söldner[1]) und von L. Schloſsmann[2]). Nach Söldner enthält die Frauenmilch erheblich weniger Eiweiſs, als man bisher angenommen hat. Zu demselben Resultat kommt auch Schloſsmann. Er findet aber auſserdem in Uebereinstimmung mit Hammarsten[3]) und J. Lehmann[4]), daſs ein wesentlicher Unterschied zwischen Kuh- und Frauenmilch in dem Verhältniſs zwischen dem Caseïn und den anderen Eiweiſskörpern der Milch besteht. In der Kuhmilch kommen auf 3 Proc. Caseïn 0,3 Proc. Albumin, in der Frauenmilch dagegen auf 1,2 Proc. Caseïn 0,5 Proc. Albumin. Schloſsmann fällt das Caseïn mit Alaunlösung und aus dem Filtrat des Caseïnalauns die übrigen Eiweiſskörper mit Tannin.

Auch die Vorstellungen über die Verdaulichkeit des Caseïns werden andere. Während man bisher angenommen hat, daſs alle phosphorhaltigen Eiweiſskörper bei der Verdauung mit Pepsinsalzsäure einen unlöslichen phosphorhaltigen Körper hinterlassen, zeigt E. Salkowski[5]), daſs eine Verdauung ohne jeden Rückstand erfolgt, vorausgesetzt nur, daſs das Verhältniſs von Caseïn und Salzsäure ein richtiges ist. Dies hängt hier wie bei anderen Eiweiſskörpern zusammen mit dem Salzsäurebindungsvermögen, welches die bei der Verdauung entstehenden Producte besitzen. Zur Bestimmung desselben benutzt Otto Cohnheim[6]) die Hofmann'sche Methode (Beeinflussung der Rohrzuckerinversion durch die zu prüfenden Eiweiſsstoffe). Er findet ähnlich wie C. Paal, Sjöqvist und Gürber[7]), daſs es mit der Verdauung zunimmt. Die Protalbumose bindet 4,3 Proc., die Deuteroalbumose 5,48 Proc., die Heteroalbumose 8,16 Proc. und das Pepton gar 16 Proc. seines Gewichtes an Salzsäure.

Ein Pepton von stark basischen Eigenschaften erhielt auch S. Fränkel[8]) aus Hühnereiweiſs sowohl bei peptischer und tryptischer Verdauung wie beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure. Er giebt an, daſs dasselbe schwefelfrei ist.

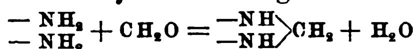
Der Proceſs, welcher zur Bildung von Peptonen aus Eiweiſs führt, wird vielfach als eine hydrolytische Spaltung aufgefaſst. Eine der Stützen für diese Annahme war, daſs es Henninger gelungen sein sollte, mittelst Essigsäureanhydrid Eiweiſs in Form von Syntonin aus Peptonen zu regeneriren. Dem gegenüber zeigt aber Schrötter[9]), daſs bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Albumosen — nicht einmal Peptonen — nur ein Acetylproduct

---

[1]) Zeitschr. f. Biol. 33 [15], 43 (1896). — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 22, 197 (1896). — [3]) Jahresb. d. Thierchem. 1895, S. 206. — [4]) Jahrb. 4, 286 (1894). — [5]) Arch. f. d. ges. Physiolog. 63, 401 (1896). — [6]) Zeitschr. f. Biolog. 33, 489 (1896). — [7]) Jahrb. 4, 278 (1894); 5, 234 u. 236 (1895). — [8]) Zur Kenntniſs der Zerfallsproducte des Eiweiſs bei peptischer und tryptischer Verdauung. Wien 1896. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref., 518 (1896).

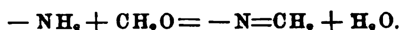
entsteht, so dafs die Angaben Henninger's sich nicht für obige Annahme verwerthen lassen.

Bei dem Zusammentreffen von Formaldehyd und Hühnereiweifs bezw. Serumalbumin sollen nach Blum[1]) neue Eiweifsverbindungen entstehen, die er als Protogene bezeichnet. Dieselben sollen dadurch charakterisirt sein, dafs sie nicht bei der Hitze gerinnen. Er stellt sich vor, dafs der Formaldehyd, sei es mit Amido-, sei es mit Hydroxylgruppen unter Bildung von Wasser in Reaction getreten ist, so dafs Methylenverbindungen der Albumine entstehen:



$$\begin{matrix}-NH_2\\-NH_2\end{matrix} + CH_2O = \begin{matrix}-NH\\-NH\end{matrix}\!\!>CH_2 + H_2O$$

oder



$$-NH_2 + CH_2O = -N{=}CH_2 + H_2O.$$

An sich wäre eine derartige Reaction nicht unmöglich. Denn auf Grund der Untersuchungen, welche Hugo Schiff[2]) über das Zustandekommen der Biuretreaction anstellte, sind im Eiweifsmolekül mindestens zwei freie, nicht substituirte Amidogruppen enthalten, von denen jede mittelst einer CO-Gruppe oder CONH-Gruppe nicht an einen Kohlenstoffring, sondern an ein einziges Kohlenstoffatom oder in offener Verkettung an Amidocarbonyle gebunden sind. Das Desamidoalbumin, welches man aus Hühnereiweifs mittelst Natriumnitrit und Essigsäure gewinnt, zeigt keine Biuretreaction und ebenso wenig das alkohollösliche Desamidopepton, welches durch Pepsinsalzsäure aus ihm entsteht.

Auch im Glutinpepton ist nach C. Paal[3]) mindestens eine $\equiv C.NH_2$-Gruppe enthalten, aufser dieser aber auch eine Gruppe $\equiv C.NH.C\equiv$

Versetzt man das alkohollösliche Glutinpeptonchlorhydrat mit salpetrigsaurem Silber, so entwickelt sich nicht nur Stickstoff, sondern es entsteht gleichzeitig ein Nitrosamin, welches als Desamidonitrosoglutinpepton bezeichnet wird. Da dasselbe ein beständiges Chlorhydrat liefert, also noch basische Eigenschaften besitzt, so mufs in ihm aufser den beiden erwähnten Gruppen noch ein tertiär gebundenes Stickstoffatom, also eine Gruppe $\equiv C-N\!<\!\begin{matrix}C\equiv\\C\equiv\end{matrix}$ oder $\equiv C.N{=}C{=}$ vorhanden sein. Durch Reduction liefs sich die Nitrosogruppe eliminiren. Das so erhaltene Desamidoglutinpepton besafs ein stärkeres Säurebindungsvermögen als das Desamidonitrosoglutinpepton; es hatte also auch die Imingruppe im Glutinpepton basischen Charakter. Da das Säurebindungsvermögen des Desamidoglutinpeptons aber geringer war, als das des Glutinpeptons, so war damit auch die Basicität der Amingruppe vollständig nachgewiesen.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 127 (1896). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 298, 1354 (1896). — [3]) Ibid. 29, 1084 (1896).

Das Desamidopepton zeigt noch die Biuretreaction. Schiff schliefst hieraus, dafs in den Versuchen Paal's nur die Aminsäureresten angehörigen Amingruppen oxydirt wurden, während die Amidogruppen $CONH_2$, $CSNH_2$ etc. erhalten blieben.

Altmann hatte schon vor längerer Zeit gefunden, dafs die Nucleïnsäure[1]) mit Eiweifs in sauren Lösungen Niederschläge giebt. In Folge dessen hatte Kossel die in den Zellkernen vorkommenden Nucleïne als Verbindungen von Nucleïnsäuren mit Eiweifs betrachtet. Zur Prüfung dieser Ansicht veranlafste er Milroy, die Niederschläge, welche Nucleïnsäure mit Syntonin und Propepton giebt, mit dem Nucleïn der Thymusdrüse und dem der rothen Blutkörperchen, sowie dem Nucleoproteïd der Pankreasdrüse zu vergleichen. Die künstlich dargestellten Nucleïne verhielten sich in der That sehr ähnlich dem Nucleïn aus Thymus und Blutkörperchen, sowohl in Bezug auf die Festigkeit der Bindung von Nucleïnsäure und Eiweifs — es gelang nicht, die Nucleïnsäure durch Baryt abzuspalten — wie in Bezug auf ihr Verhalten zu Pepsinsalzsäure und Trypsinlösung (Lösung der phosphorhaltigen Verbindung und Bildung von Phosphorsäure). Das Pankreasproteïd zeigte dagegen ein abweichendes Verhalten. Durch Pepsinsalzsäure und Trypsin wurde ein Körper abgespalten, der sich wie Nucleïn verhielt, aufserdem wurden bei der Pepsinverdauung 3 Proc. des gesammten Phosphors in Phosphorsäure übergeführt. Bei der Trypsinverdauung waren 23,5 Proc. des in der Lösung befindlichen Phosphors als Phosphorsäure vorhanden.

Erhitzt man die aus der Thymusdrüse dargestellte Nucleïnsäure, die Thymusnucleïnsäure, längere Zeit mit Wasser im Wasserbade, so spaltet sich, wie A. Kossel und Albert Neumann[2]) fanden, dieselbe unter Bildung von Guanin, Adenin, Cytosin und Thyminsäure. Das Guanin fällt aus, wenn man die Lösung mit einem geringen Ueberschufs von Barytwasser versetzt. Giefst man das Filtrat in die $1^1/_2$-fache Menge Alkohol, so scheidet sich thyminsaurer Baryt, $C_{16}H_{25}N_3P_2O_{12}Ba$, ab, während Adenin und Cytosin in der alkoholischen Lösung bleiben. Nach Verdunsten des Alkohols fällt bei Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung zuerst das Adenin und aus dem anfangs klaren Filtrat des Adeninsilbers allmählich das Cytosinsilber.

Den Nucleïnen sind bekanntlich in ihrem ganzen Verhalten die Paranucleïne sehr ähnlich, nur unterscheiden sich letztere von ersteren dadurch, dafs sie beim Kochen mit Säuren keine Alloxur-

[1]) Vgl. Jahrb. 2, 235 (1892); 3, 232 (1893); 4, 284 (1894). — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 74 (1896).

körper abspalten. Da nun die Thyminsäure gewissermafsen Nucleïnsäure minus Alloxurkörper ist, so verglich Milroy auch die Niederschläge, welche die Thyminsäure mit Syntonin und Albumosen giebt, mit den Paranucleïnen, und zwar mit dem Paranucleïn aus Ovovitellin. Beide Körper zeigten eine gewisse Aehnlichkeit, erwiesen sich aber nicht als identisch; denn die aus dem Paranucleïn nachträglich bei der Spaltung erhaltene, eiweifsfällende Säure besafs von den der Thyminsäure völlig abweichende Eigenschaften.

Während sich in den Zellkernen Nucleïne als Verbindungen von Nucleïnsäure mit Eiweifs finden, enthalten die Spermatozoenköpfe, die bekanntlich aus Kernen der Zellen der Hodencanälchen hervorgehen, die Nucleïnsäure zum Theil frei, zum Theil in salzartiger Verbindung mit Protamin und ähnlichen Basen. Diese Thatsache wurde bereits im Jahre 1874 von dem im Frühjahr 1894 verstorbenen Baseler Physiologen Miescher entdeckt. Die zahlreichen Beobachtungen über die Spermatozoen des Lachses, die sich nach seinem Tode unter seinen Papieren vorfanden, erhielten in O. Schmiedeberg[1]) einen sachverständigen, liebevollen Bearbeiter. Derselbe beschreibt unter vielem anderen genau die Reindarstellung der Nucleïnsäure aus dem Lachssperma. Diese als Salmoninsäure bezeichnete Verbindung hat die Formel $C_{40}H_{54}N_{14}O_{17} . 2 P_2O_5$. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird sie ähnlich wie andere Nucleïnsäuren gespalten. Es entstehen die Alloxurkörper und ein als Nucleosin bezeichneter Körper $C_5H_6N_2O_2$[2]), der nach Kossel[3]) identisch mit Thymin ist.

Das von Miescher entdeckte Protamin ist eine Base, deren schwefelsaures Salz nach Kossel[4]) die Formel $C_{16}H_{31}N_9O_3 . H_2SO_4$ hat. Ein dem Protamin ähnlicher Körper findet sich nach Kossel auch im Sperma des Störs, Kossel nennt das Protamin Salmin, die im Sperma des Störs enthaltene Base Sturin. Das Sturin hat die Formel $(C_6H_{11}N_3O_2)_2H_2SO_4 + H_2O$. Es giebt ebenso wie das Salmin die Biuretreaction. Bei der Spaltung mit Säuren entstehen basische Körper, von denen einer als Arginin, $C_6H_{14}N_7O_2$[5]) erkannt wurde und ein zweiter sich, besonders auf Grund der von Max Bauer[6]) ausgeführten krystallographischen Untersuchung, als identisch mit einer von S. G. Hedin[7]) aus Caseïn und Eieralbumin durch Kochen mit Salzsäure erhaltenen Base $C_{11}H_{20}N_6O_6$ erwies. Kossel nennt dieselbe Histidin. Monoamidosäuren entstehen im Gegensatz zur Spaltung von Eiweifskörpern aus dem Salmin und Sturin nicht. In ammoniakalischer Lösung giebt das Protamin mit Eiweifskörpern einen Niederschlag, der sich vom

---

[1]) Arch. f. exp. Path. 37, 100 (1896). — [2]) Vgl. Jahrb. 4, 286 (1894). — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 188 (1896). — [4]) Ibid. 176. — [5]) Vgl. Jahrb. 5, 233 (1895). — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 285 (1896). — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 285 (1896).

Histon[1]) nicht unterscheiden läſst. Kossel nimmt an, daſs in sämmtlichen Eiweiſskörpern der Atomcomplex des Protamins enthalten ist. Dieser ist nicht nur der Ursprung der basischen Spaltungsproducte des Eiweiſses, sondern auch der Träger der Biuretreaction.

Die Beziehungen, welche zwischen den Alloxurkörpern der Nahrung, d. h. den in ihr enthaltenen Nucleïnen der thierischen und pflanzlichen Gewebe und der Harnsäureausscheidung durch die Nieren besteht, sind der Gegenstand einer Reihe von Arbeiten der Kliniker. W. Camerer[2]) bestimmt die Menge der Harnsäure des Harns im nüchternen Zustande und während der Verdauung, er bestimmt die Mengen von Stickstoff, welche bei animaler Pflanzen- und gemischter Kost in Harnsäure und Xanthinkörpern ausgeschieden werden. F. Umber[3]) bestätigt die Angaben von Weintraud, welcher fand, daſs die Harnsäureausscheidung nach Genuſs der Thymusdrüse sehr bedeutend zunahm, sie ist gröſser als nach Aufnahme von Fleisch und Leber, bei vorwiegender Milchnahrung wird sie noch erheblich geringer als bei Fleischnahrung. Im Gegensatze zu Kolisch findet G. Zülzer[4]) keine Aenderung in der Harnsäure- und Alloxurkörperausscheidung bei Nierenentzündung. N. Heſs und E. Schmoll[5]) theilen Versuche mit, die sie an sich selbst angestellt haben, und aus denen hervorgeht, daſs Zulage gröſserer Mengen Hühnereiweiſs oder Eigelb (Vitellin), also einer alloxurkörperfreien Nahrung, zur gewöhnlichen Kost keine Aenderung in der übrigens äuſserst gleichmäſsigen Ausscheidung von Harnsäure und Alloxurkörpern bewirkt. Dagegen bestätigen auch sie die Vermehrung der Alloxurkörperausscheidung nach Thymusgenuſs. Sie sind der Ansicht, daſs beim Menschen Harnsäure nur aus Alloxurkörpern der Nahrung entsteht, während sie sich bei Vögeln nach den Versuchen von Minkowski auch synthetisch in der Leber bildet. Schwankungen in der Gröſse der Harnsäurebildung sind bedingt durch vermehrte oder verminderte Oxydation von Alloxurkörpern. Und zwar kommt, abgesehen von dem zu Harnstoff oxydirten Theil der Alloxurkörper, ceteris paribus bei gesteigerter Oxydation mehr Harnsäure, kommen bei herabgesetzter mehr Basen zum Vorschein, während man früher im Gegentheil Harnsäurevermehrung als Zeichen verminderter Oxydationskraft des Organismus betrachtete.

Die besonders von Horbaczewski[6]) betonte Abhängigkeit der Harnsäureausscheidung von dem Entstehen und Vergehen der farblosen Blutzellen wurde von W. Kühnau[7]) unter verschiedenen Versuchsbedingungen studirt.

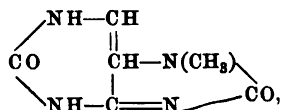
---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 191 (1896). — [2]) Zeitschr. f. Biologie 33, 139 (1896). — [3]) Zeitschr. f. klin. Med. 29, 174 (1896). — [4]) Berl. klin. Woch. 1896, S. 72. — [5]) Arch. f. exp. Path. 37, 243 (1896). — [6]) Vgl. Jahrb. 1, 246 (1891). — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 236 (1896).

W. Weintraud[1]) zeigt, dafs man aus den Nucleïnen, welche sich in den die Darmoberfläche abstofsenden Zellen befinden, durch Spaltung Harnsäure erhalten kann, wenn dieselben zuvor einer schwachen Oxydation unterlegen haben, Beobachtungen, welche analogen Angaben Horbaczewski's über die Bildung von Harnsäure aus den Nucleïnen der Milz entsprechen. —

Recht bemerkenswerth ist die Angabe von E. Gérard[2]), dafs es gelingt, aus dem faulenden Harn Bacterien zu züchten, welche Harnsäure unter Bildung von Harnstoff zersetzen. Dieselben sind verschieden von denen, welche den Harnstoff weiterhin in kohlensaures Ammoniak überführen.

St. Bondzyński und R. Gottlieb[3]) erhielten bei der Spaltung des Methylxanthins, welches im Harn nach Aufnahme von Coffeïn und Theobromin auftritt, Sarkosin. Es ergab sich hieraus für ersteres die Formel



es war also, wie auch ein unmittelbarer Vergleich zeigt, identisch mit dem Heteroxanthin[4]), dessen Constitution von Krüger und Salomon ermittelt worden war. —

Mit Rücksicht auf die Entstehung der Alloxurkörper sind für den Thierphysiologen auch alle diejenigen Angaben von Werth, welche sich auf das Vorkommen basischer Stoffe in Pflanzen beziehen. E. O. v. Lippmann[5]) macht beachtenswerthe Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften der in den Rübensäften enthaltenen Xanthinkörper — Xanthin, Guanin, Hypoxanthin und Carnin — sowie Arginin, Allantoin, Vernin und Vicin. Er findet in den Rübenschöfslingen auch Hydantoin, „zweifellos ein Abbauproduct der Albuminstoffe".

H. Ritthausen[6]) erhielt durch Spaltung von Convicin, $C_{10}H_{15}N_3O_8 . H_2O$, aus Saubohnen Alloxantin, $C_8H_4N_4O_8 . 2H_2O$. Auch andere N-haltige Bestandtheile der Pflanzen interessiren wegen ihres Vorkommens im Thierkörper. Das von Hedin bei der Zersetzung mit Salzsäure aus verschiedenen Eiweifskörpern und von Kossel aus Protamin (s. o.) erhaltene Arginin wurde von E. Schulze[7]) in den Knollen und Wurzeln verschiedener Pflanzen, besonders auch in den Keimpflanzen einiger Coniferenarten[8]) nachgewiesen. Der-

[1]) Verhandl. d. Congresses f. innere Medicin 14, 190 (1896). — [2]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. 1896, p. 516. — [3]) Arch. f. exp. Path. 37, 385 (1896). — [4]) Vgl. Jahrb. 5, 238 (1895). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2645 (1896). — [6]) Ibid. 29, 892, 894, 2107 (1896). — [7]) Ibid. 29, 352, 435 (1896). — [8]) Ibid. 29, 1882 (1896).

selbe macht auch neue Angaben über das Vorkommen von Glutamin in Pflanzen. Er ist der Ansicht, dafs Asparagin, Glutamin, Phenylamin, Tyrosin, Leucin, Amidovaleriansäure, Arginin primäre Spaltungsproducte der Proteïnstoffe sind, welche in den verschiedenen Pflanzen bei der Zertrümmerung des Eiweifsmoleküls während der Keimung entstehen, dafs aber jedes derselben in den verschiedenen Pflanzen mit verschiedener Geschwindigkeit zersetzt wird, so dafs man in den verschiedenen Keimlingen dieselben Stoffe, aber in verschiedenen Mengenverhältnissen findet.

Dafs diese und ähnliche N-haltige Stoffe auch in naher Beziehung zu den Pflanzenalkaloiden stehen, ist an sich höchst wahrscheinlich. Rudolph Cohn[1]) giebt sogar an, dafs beim Kochen von Caseïn mit Salzsäure ein Pyridinderivat entsteht. Die bisher mitgetheilten Thatsachen lassen es aber nicht ausgeschlossen erscheinen, dafs der angebliche Pyridinkörper nur ein Gemenge von Phenylamidoessigsäure mit Leucin ist. Nach H. Ritthausen[2]) soll derselbe identisch sein mit einem Spaltungsproduct pflanzlicher Eiweifskörper, das er seiner Zeit für Leucinimid gehalten hat.

Fr. Müller[3]) stellte das Mucin aus dem reinschleimigen, glasigen Sputum des chronischen Katarrhs dar. Es hat, auf aschefreie Substanz berechnet, die Zusammensetzung 48,26 Proc. C, 6,91 Proc. H, 10,7 Proc. N, 33,1 Proc. O. Es löst sich in Wasser zu einer opalisirenden, sauer reagirenden Flüssigkeit, die keine Eiweifsreactionen giebt. Beim Erhitzen mit Salzsäure bildet sich eine reducirende, nicht gährungsfähige Substanz, deren Osazon auf eine Hexose hindeutet. Zur Darstellung derselben wurde die Benzoylverbindung durch Einleiten von Salzsäure in alkoholischer Lösung verseift. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, die Benzoësäure durch Ausschütteln mit Aether, die Salzsäure mit basischem Bleiacetat, das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat im Vacuum eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, mit Aether gefällt, aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die Analyse des so erhaltenen Körpers sprach für eine dem Glycosamin analoge Verbindung, welche als Mucosamin bezeichnet wird. Bei der Behandlung mit Alkalien liefs sich ein dem thierischen Gummi ähnlicher, aber 4 bis 5 Proc. Stickstoff enthaltender Körper abscheiden.

Auch aus dem Hühnereiweifs versuchte H. Weydemann[4]) unter Leitung von Fr. Müller das durch Einwirkung von Alkalien entstehende thierische Gummi und die beim Kochen mit Säuren sich bildende reducirende Substanz darzustellen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1785 (1896). — [2]) Ibid. **29**, 2109 (1896). — [3]) Sitzungsber. d. Ges. etc. zu Marburg 1896. — [4]) Inaug.-Diss. Marburg 1896.

Zu den im Thier- und Pflanzenleibe weit verbreitetsten Bestandtheilen gehört das Cholesterin. K. Hürthle[1]) fand, daſs dasselbe im Blut der verschiedenen Thiere in Form der Ester der Fettsäuren enthalten ist. Er stellte aus dem Blutserum das Cholesteryloleat, $C_{26}H_{43}O.C_{18}H_{33}O$, und das Cholesterylpalmitat, $C_{26}H_{43}O.C_{16}H_{31}O$, dar. Das Stearat lieſs sich im Serum nicht mit Sicherheit nachweisen. Die Identität dieser Körper wurde durch Vergleich mit den synthetisch dargestellten Estern erwiesen. Die Menge der Ester beträgt gegen 0,2 Proc. des Serums.

Das Cholesterin, dessen Menge in der Galle von Doyon und Dufourt[2]) bestimmt wurde, wird nach St. Bondzýnski und V. Humnicki[3]) im Darmcanal des Menschen in „Koprosterin" verwandelt. Letzteres erwies sich als Dehydrocholesterin. Aus den Analysen der Acetyl-Propionyl-Benzoyl-Cinnamylverbindung ergab sich die Formel $C_{27}H_{48}O$. Es unterscheidet sich vom Cholesterin durch Löslichkeit, Schmelzpunkt, Drehungsvermögen und besonders durch die Unfähigkeit, Jod und Brom zu addiren.

Ueber die Entstehung des Cholesterins können wir uns bisher keine Vorstellung machen. Manche Thatsachen deuten auf eine nahe Beziehung zu den Terpenen. Die synthetische Darstellung dieser wird voraussichtlich auch für die Bildung des Cholesterins im Thierkörper neue Gesichtspunkte liefern. In den Versuchen von Hürthle gelang es nicht, eine Beziehung zwischen dem Cholesteringehalt des Blutes und der Zusammensetzung der Nahrung aufzufinden. Für eine Bildung aus Eiweiſs spräche, daſs das Cholesterin in dem Inhalt gewisser Cysten oft in auffallend reichlicher Menge vorkommt. Aber gerade in solchen Cysten finden wir häufig Pseudomucine, also zusammengesetzte Proteïde, welche reich an Kohlenhydratgruppen sind. Daſs in solchen Fällen die Bildung des Cholesterins über Fett hin stattfindet, ist unwahrscheinlich, da eine Bildung von Fett aus Eiweiſs nichts weniger als erwiesen erscheint. Dieselbe wird erst neuerdings wieder von M. Kumagava und G. Kaneda[4]) auf Grund von Stoffwechselversuchen geleugnet. Andererseits ist auch eine Bildung von Cholesterin aus Fetten — eine wesentliche Rolle würde hierbei das Glycerin spielen — nicht von der Hand zu weisen. Hierbei wären auch Angaben in Betracht zu ziehen, nach welchen eine Umwandlung von Fett in Kohlenhydrate stattfinden soll. L. Couvreur[5]) beobachtete bei der Seidenraupe während der Verpuppung eine Neubildung von Glycogen, welche mit einer Fettverminderung

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 21, 5 u. 6 (1896). — [2]) Compt. rend. Soc. de Biol. 1896, p. 487. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 476 (1896). — [4]) Ref. C. f. Physiol. 9, 720 (1896). — [5]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. 1895, p. 796.

zusammenfiel, und auch R. Dubois[1]) giebt an, daſs sich in der Leber des Murmelthieres während des Schlafes durch unvollkommene Verbrennung des Leberfettes Glycogen bilde. Das Fett der Leber enthalte einen dem Lanolin ähnlichen Cholesterinester.

Im vergangenen Jahre hatte Cloëtta[2]) Angaben über die Zusammensetzung des Hämins gemacht, welche nicht mit denen von Nencki und Sieber übereinstimmten. Dem gegenüber bestätigt Bialobrzeski[3]) die Beobachtungen der letzteren Forscher; er meint, daſs das von Cloëtta dargestellte Hämin wahrscheinlich schon ein Zersetzungsproduct sei. Auch Küster[4]) bestätigt die Angaben Nencki's. Er kommt bei der Analyse des im Wesentlichen nach dem Verfahren von Nencki und Sieber dargestellten Hämins zu denselben Resultaten wie jene, ebenso bei der Untersuchung des Bromwasserstoff- und Essigsäureesters des Hämatins. Er findet aber zugleich, daſs bei geringen Veränderungen der Darstellungsmethode Hämine von verschiedener Zusammensetzung erhalten werden, so daſs er die Frage betreffs der Darstellung und empirischen Zusammensetzung der Hämine noch nicht für abgeschlossen hält.

Durch Einwirkung von dichromsaurem Natrium auf das in Eisessig gelöste Hämatin erhielt Küster eine zweibasische Hämatinsäure, $C_8H_{10}O_5$, und das Anhydrid, $C_8H_8O_5$, einer dreibasischen Hämatinsäure, $C_8H_{10}O_6$. Er spricht die Vermuthung aus, daſs diese Säuren vielleicht Abkömmlinge eines tetrahydrirten Benzols sind oder das Ringsystem enthalten, welches sich nach Tiemann im Pinen findet. Neben diesen Säuren wurde noch ein eisenhaltiges Oxydationsproduct erhalten, das möglicherweise in Beziehung zum Pyrrol steht.

An diese Beobachtungen Küster's denken offenbar auch E. Schunck und L. Marchlewski[5]), wenn sie, am Schluſs ihrer gegen Tschirch gerichteten Bemerkung die „verblüffende Aehnlichkeit“ des Phylloporphyrins mit dem Hämatoporphyrin Nencki's betonend, darauf hinweisen, daſs nach ihren früheren Untersuchungen auch das Chlorophyll ein Pyrrolabkömmling ist und sich somit die Forschungen nach der Constitution des Chlorophylls an die ähnlichen über den Blutfarbstoff anzulehnen haben.

Die Aehnlichkeit zwischen Blatt- und Blutfarbstoff veranlaſst M. Nencki[6]) zu einigen geistreichen Bemerkungen.

E. Fischer und W. Niebel[7]) theilen eine gröſsere Anzahl von Beobachtungen über das Verhalten der Polysaccharide gegen

---

[1]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. 1895. — [2]) Jahrb. 5, 237 (1895). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2842 (1896). — [4]) Ibid. 29, 821 und Tübingen 1896. — [5]) Ibid. 29, 1347 (1896). — [6]) Ibid. 29, 2877 (1896). — [7]) Ref. C. f. Physiol. 10, 70 (1896).

einige thierische Secrete und Organe mit. Etwas principiell Neues ergiebt sich aus denselben nicht. Erwähnt sei nur, dafs Trehalose vom Dünndarm der Pflanzenfresser, sowie vom Blutserum der Fische, β-Methylgycosid in mäfsigem Grade, Amygdalin in beträchtlichem Umfange vom Pferde- und Kaninchendünndarm gespalten wird. Dabei werden, wie bei der Emulsinspaltung, Glucose, Bittermandelöl und Blausäure frei.

Auch E. Gérard[1]) beobachtete die Zerlegung des Amygdalins durch die Dünndarmschleimhaut, er konnte Blausäure, aber nicht Glucose nachweisen. Das Pankreas zersetzt Amygdalin nicht.

H. Hérissey[2]) fand, dafs das Emulsin der Mandeln auch Phloridzin und Populin zersetzt. Ein im Aspergillus niger und und Polyporus sulf. enthaltenes Emulsin zersetzt Arbutin, Aesculin, Amygdalin, Helicin, Coniferin, Salicin, und zwar in dieser Reihenfolge mit abnehmender Geschwindigkeit. Die Reihenfolge ist eine andere beim Emulsin der Mandeln, hier wird Salicin schneller als Arbutin und am stärksten Amygdalin zersetzt. Derselbe[3]) macht auch die Angabe, dafs im Gegensatz zu den Beobachtungen E. Fischer's bei Hefen die Maltase des Aspergillus niger durch Chloroform nicht beeinflufst wird.

Em. Bourquelot[4]) fand in der Wurzel von Spiraea ulmaria, filipendula und salicifolia, sowie in der Wurzel von Polygala und in der Rinde von Betula lenta das von ihm Gaultherase genannte Ferment, welches das in den erwähnten Pflanzentheilen enthaltene Glycosid der Methylsalicylsäure (identisch mit dem Gaultherin) spaltet.

Aber auch Fermente, welche auf Eiweifskörper einwirken, sind im Pflanzenreiche weit verbreitet.

Johan Hjort[5]) beobachtete in Agaricus ostreatus ein Enzym, das bei neutraler Reaction Fibrin verdaut unter Bildung von Globulin, Deuteroalbumose, Peptonen und Amidosäuren; zum Unterschied vom Trypsin erfolgte die Verdauung nicht bei Gegenwart von Soda; es blieb ferner bei länger währender Verdauung kein Antipepton, vielmehr wurde auch letzteres gespalten. In Polyporus sulf. fand er ein dem Pepsin ähnliches Ferment, welches bei saurer Reaction wirkt.

Eine neue Bereitungsweise des Pepsins wird von C. A. Pekelharing[6]) beschrieben. Dialysirt man Schleimhautinfuse des Magens, so entsteht ein Niederschlag, der sich bei fortgesetzter Dialyse zum Theil wieder löst, durch Zusatz von verdünnter Salzsäure aber wieder hervorgerufen werden kann. $^1/_{1000}$ mg der so erhaltenen, in entsprechender Weise gereinigten Substanz ist noch

[1]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. 1896. — [2]) Ibid. 1896, p. 640. — [3]) Ibid. 1896, p 915. — [4]) Ibid. 1896, p. 315. — [5]) C. f. Physiol. 10, 192 (1896). — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 233 (1896).

wirksam. Sie giebt die Eiweifsreactionen und enthält ungefähr 1 Proc. Phosphor. Beim Erhitzen in saurer Lösung wird sie gespalten in ein Nucleoproteïd, das 0,3 Proc. Phosphor enthält und beim Kochen mit Schwefelsäure Alloxurbasen liefert, in eine in warmem Alkohol leicht lösliche, phosphorhaltige Substanz und eine Albumose. Die Angaben Brücke's, dafs das Pepsin kein Eiweifsstoff sei, beruhen nur auf der zu grofsen Verdünnung seiner Lösungen; denn beim Verdünnen seiner Fermentlösungen verschwinden die Eiweifsreactionen eher, als die Wirksamkeit aufhört.

Olof Hammarsten[1]) zeigt das verschiedene Verhalten von Paracaseïn- und Caseïnkalklösungen zu löslichen Kalksalzen und Chlornatrium. Er findet bei dieser Gelegenheit, dafs Caseïnkalklösungen nicht nur bei Gegenwart von löslichen Kalksalzen, sondern auch bei Gegenwart von kalkfreiem Chlornatrium durch kalkfreie Lablösung zur Gerinnung gebracht werden können. Dieselbe Thatsache war übrigens schon in der Beobachtung[2]) von Courant enthalten, nach welcher auch die Natriumsalze des Caseïns bei Gegenwart von Chlorcalcium mit Lab gerinnen.

Während somit nach allen bisherigen Erfahrungen die Anwesenheit von Calcium (und einer Mineralsäure) für die Gerinnung einer Caseïnlösung erforderlich ist, ist dies bei der Fibrinbildung nicht der Fall. Arthus und Pagès hatten dies zwar auf Grund zahlreicher Versuche behauptet, Hammarsten[3]) zeigt aber in eingehenden und sorgfältigen Untersuchungen, dafs Fibrinogenlösungen auch bei völliger Abwesenheit von löslichen Kalksalzen durch eine kalkfreie Fibrinfermentlösung zur Gerinnung gebracht werden. Der äufserst geringe Kalkgehalt (0,05 Proc. CaO), der sowohl im Fibrinogen wie im Fibrin enthalten ist, ist nach ihm für die Gerinnung von keiner Bedeutung. Die Kalksalze befördern aber die Gerinnung unter Umständen, und zwar dadurch, dafs sie das Prothrombin in Fibrinferment überführen.

Eine bisher unbekannte Wirkung des Blutes wurde von Hanriot[4]) entdeckt. Er fand, dafs Monobutyrin vom Blutserum unter Bildung von Buttersäure zersetzt wird. Er führt dies auf die Anwesenheit eines Fermentes „Lipase“ zurück, welches aufser im Blute auch im Pankreas (!) und der Leber in reichlicher Menge enthalten ist, in anderen Organen sich aber nur in Spuren findet. Ein ähnliches Ferment enthalten auch keimende Oelsamen. In naher Beziehung hierzu steht vielleicht auch die Beobachtung von Cohnstein und Michaelis[5]), dafs, wenn man zum Blut fetthaltigen Chylus hinzufügt, sich der Aetherextract beim Durchleiten

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 333 (1896). — [2]) Pflüg. Arch. 50, 109 (1890). — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 333 (1896). — [4]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. 1896, p. 925. — [5]) Pflüg. Arch. 65, 473 (1897).

von Luft vermindert. Diese „lipolytische Function“ zeigte aber in ihren Versuchen nur das gesammte Blut, nicht das Blutserum.

Die Oxydationswirkung der thierischen und pflanzlichen Gewebe beginnt das Interesse in erhöhtem Maſse auf sich zu ziehen.

Ed. Schär[1]), ein Schüler Schönbein's, untersuchte den Glycerinextract von Phytolacca decandra L. Em. Bourquelot[2]) prüfte die oxydative Wirkung der Extracte verschiedener Pilze. Er benutzte als zu oxydirende Substanz statt des Guajacharzes Guajacol, in Alkohol oder Chloroform gelöst, ferner Anilin, Ortho- und Paratoluidin. Diese Stoffe wurden z. B. von den Extracten der Russula delica in essigsaurer Lösung oxydirt, bei der Oxydation anderer Stoffe, wie Phenol und Resorcin, war dagegen eine gewisse Menge Alkali erforderlich. Die aus den verschiedenen Pflanzen gewonnenen Extracte wirkten nicht in gleicher Weise auf die verschiedenen Stoffe ein. So wird ein in der Russula nigricans enthaltenes eigenthümliches Chromogen (nach Bertrand Tyrosin) von einem Oxydationsferment (Tyrosinase) geschwärzt, während dies die Laccase und andere Substanzen, welche Guajactinctur bläuen (Extracte aus Senecium, Lactuca sativa, Taraxacum dens leonis), nicht thun. Zu denselben Resultaten kommt nach anderen Methoden auch Pohl[3]). Er benutzt zum Vergleich der Oxydationswirkung das Verhalten der verschiedenen Extracte zu den Indophenolbildnern oder ihr Vermögen, Formaldehyd zu Ameisensäure zu oxydiren. Nach J. de Rey-Pailhade sollen auch in denselben Pflanzenzellen gleichzeitig mehrere Oxydationsfermente vorkommen[4]).

Durch die gleichzeitige Einwirkung von Emulsin und dem in dem Extract von Russula cyanoxantha enthaltenen Oxydationsferment bewirkte Bourquelot[5]) Spaltung des Salicins und Bildung von Salicylaldehyd.

Von den thierischen Organen sind nach den Versuchen von J. E. Abelous und Biarnès[6]) Lunge, Leber, Milz durch ein starkes Oxydationsvermögen ausgezeichnet, Nerven- und Muskelgewebe fast unwirksam. Dieses Ergebniſs erhält man sowohl bei der Prüfung mit Salicylaldehyd (Menge der gebildeten Salicylsäure), wie mittelst eines colorimetrischen Verfahrens, das auf der Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin und 1 Mol. α-Naphtol bei Gegenwart von 3 Mol. kohlensaurem Natrium zu Indophenol beruht. Zu ähnlichen Resultaten wie diese Forscher kommt auch

---

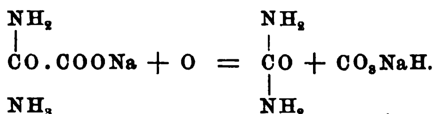
[1]) Vierteljahrsschrift d. naturf. Ges. z. Zürich 41 (1896). — [2]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. 1896, Nr. 26, 27, 28. — [3]) Arch. f. exp. Path. 38, 65 (1896). — [4]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. 1896, p. 479. — [5]) Ibid. 1896, p. 314. — [6]) Ibid. 1896, p. 262. Archives de Physiol. 1896, p. 262.

E. Salkowski[1]). Auf Grund von Versuchen, die er im Laboratorium von Salkowski angestellt hat, versucht Medvedew[2]), die Bedingungen, von denen die Oxydation des Salicylaldehyds abhängt, in mathematischer Form auszudrücken.

Die oxydativen Wirkungen zeigt nach Paul Carnot[3]) auch der Speichel und Nasenschleim. Im Gegensatz zur Laccase und anderen Pflanzenextracten erfolgt die Oxydation hier nur in alkalischer, nicht auch in saurer Lösung.

Die Muskeln, von denen oben erwähnt wurde, dafs sie nicht auf Salicylaldehyd u. a. oxydirend wirken, zeigen bekanntlich eine starke Reductionswirkung. J. E. Abelous[4]) sucht dieselbe unter wechselnden Bedingungen zu studiren, indem er die Menge Brom bestimmt, die von dem Alkoholextract gebunden wird, eine nicht gerade glücklich gewählte Methode. Im Speichel sind — und zwar neben den leicht nachzuweisenden oxydirenden — reducirende Substanzen enthalten. Bekannt ist, dafs der Speichel die Fähigkeit besitzt, Nitrate zu Nitriten zu reduciren. Auf Reductionswirkung beruht wohl auch die Beobachtung G. Sticker's[5]), dafs der Speichel aus Rettig, Radieschen, Zwiebeln, Knoblauch bezw. aus den in ihnen enthaltenen schwefelhaltigen Verbindungen Schwefelwasserstoff entwickelt.

Die weitere Untersuchung dieser von pflanzlichen und thierischen Extracten ausgehenden Oxydations- und Reductionswirkungen verspricht nach verschiedenen Richtungen hin für die Physiologen bedeutungsvoll zu werden. Höchst überraschend kommen die Versuche von Franz Hofmeister[6]), aus denen hervorgeht, dafs bei der Oxydation organischer Substanzen in wässeriger ammoniakalischer Lösung mittelst Permanganat Harnstoff ein häufig und oft in erheblicher Menge auftretendes Endproduct ist. Unter diesen Verhältnissen führt nicht blofs die Oxydation von stickstoffhaltigen, sondern auch von stickstofffreien Substanzen zur Harnstoffbildung. Dieselbe verläuft z. B. in folgender Weise:



$$\underset{NH_3}{\overset{NH_2}{|}}CO.COONa + O = \underset{NH_2}{\overset{NH_2}{|}}CO + CO_3NaH.$$

Von den stickstoffhaltigen Stoffen liefern die einen beide Componenten des Harnstoffs, die NH_2- und CO-Gruppe, wenn auch nicht nothwendig aus einem Molekül, wie z. B. die Oxaminsäure, welche bei der Oxydation zum Theil in oxalsaures Ammoniak übergeht, andere geben nur die Stickstoffcomponenten ab, so vor

---

[1]) Virch. Arch. 147, 1 (1897). — [2]) Pflüg. Arch. 65, 249 (1896). — [3]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. 1896, p. 552. — [4]) Ibid. 1896, p. 578. — [5]) Münch. med. Woch. 43, 561 (1896). — [6]) Arch. f. exp. Path. 37, 426 (1896).

Allem Ammoniak, aber auch alle leicht unter Ammoniakbildung zerfallenden, für sich der Harnstoffbildung unfähigen Substanzen, z. B. Acetamid; endlich giebt es Stoffe, welche nur die Kohlenstoffcomponenten (CO) beisteuern können, wie dies für sämmtliche stickstofffreien Substanzen gilt, die bei Gegenwart von Ammoniak Harnstoff geben. In Betreff der Kohlenstoffcomponente lassen die von Hofmeister mitgetheilten Versuche eine merkwürdige Abhängigkeit von der Constitution der Muttersubstanz erkennen. Methyl- und Carboxylgruppen, die an Kohlenstoff gebunden sind, also $CH_3—C\equiv$ und $\equiv C—COOH$, vermögen nicht zur Harnstoffbildung beizutragen, während ihr die bei Amido- und Oxysäuren gewöhnliche Anordnung $—CHNH_2.COOH$ und $—CH.OH.COOH$ äufserst günstig ist. Die Säureamidogruppe $—CO.NH_2$ und die Nitrilgruppe —CN, die Alkoholgruppe $—CH_2.OH$ sind nur in den einfachsten Kohlenstoffverbindungen befähigt, die zur Harnstoffbildung benöthigte CO-Gruppe abzugeben, so beim Formamid und der Oxaminsäure, der Blausäure, dem Methylalkohol und Aethylenglycol.

Eine kritische Erörterung der zur Erklärung der Harnstoffbildung aufgestellten Hypothesen führt Hofmeister zu dem Schlufs, dafs die bisher bekannten Thatsachen nicht der Annahme widersprechen, dafs auch im Thierkörper und speciell in der Leber die Bildung des Harnstoffs erfolgt durch Spaltung und Oxydation des der Leber zugeführten oder in ihr entstehenden Materials.

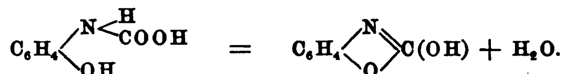
Ebenfalls im Laboratorium von Hofmeister wurde von Julius Pohl[1]) eine Untersuchung über den oxydativen Abbau der Fettkörper angestellt. Er fütterte Hunde mit einfachen Kohlenstoffverbindungen und bestimmte durch Untersuchung des Harns, in welchem Umfange die Oxydation im Thierkörper erfolgt und ob als Oxydationsproduct Oxalsäure oder Ameisensäure im Harne erscheint. Hierbei ergaben sich eine Reihe für den Thierkörper charakteristischer Erscheinungen. Während z. B. die Glycolsäure sonst bei der Oxydation leicht in Oxalsäure übergeht, geschieht dies im Organismus nicht. Auch nach Aufnahme von Glyoxylsäure und Essigsäure kommt es niemals zu einer Ausscheidung von Ameisensäure oder Oxalsäure durch den Harn. Man mufs deshalb annehmen, dafs schon im Glyoxylsäurestadium die Spaltung der Kohlenstoffkette eintritt, die Glyoxylsäure demnach die directe Vorstufe der Kohlensäure ist. — Die Weinsäure erwies sich für den Organismus als wenig angreifbar, Erythrit, Aepfelsäure und Bernsteinsäure werden dagegen leicht verbrannt. Hieraus ergiebt sich, dafs bei ihrer Oxydation keine Weinsäure entsteht und ebenso

[1]) Arch. f. exp. Path. 37, 413 (1896).

ist ihre Bildung als intermediäres Product beim oxydativen Abbau des Zuckers auszuschliefsen. Ebenso wenig erfolgt eine Bildung von Oxalsäure oder Aethylenglycol, das im Organismus in Oxalsäure übergeht bei der Oxydation der oben erwähnten und einer Reihe anderer Kohlenstoffketten, wie Tartronsäure, Mesoxal-, Benztrauben-Glycerinsäure und Propylenglycol.

Eine interessante Oxydation ist auch die von Friedrich Karl Kleine[1]) beobachtete Bildung von o-Oxycarbanil nach Fütterung von Formanilid. Dieselbe verläuft in folgender Weise:





[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 327 (1896).

Pharmaceutische Chemie.

Von

H. Beckurts.

Am 3. November 1896 verschied in Freiburg ganz unerwartet Professor Eugen Baumann, einer der hervorragendsten Vertreter der medicinischen und physiologischen Chemie. Baumann, der aus dem Apothekerstande hervorgegangen ist, hat auch auf verschiedenen Gebieten der wissenschaftlichen Heilkunde Erspriefsliches geleistet. Allgemein bekannt wurde sein Name durch die Einführung des Sulfonals und Trionals in die Reihe der Schlafmittel, und noch in frischer Erinnerung ist der von ihm erbrachte Nachweis, dafs Jod in der Schilddrüse vorkomme, wodurch die räthselhafte Wirkung der Schilddrüsenzuführung bei einzelnen Krankheiten Aufklärung fand.

Die Zahl der im Berichtsjahre neu eingeführten Heilmittel ist vielleicht keine so grofse, wie in den vergangenen Jahren, aber immer noch eine sehr beträchtliche.

Sehr grofs ist die Zahl der Wismuthpräparate, welche in neuerer Zeit arzneiliche Bedeutung erlangt haben. Bismal wird das Wismuthsalz der Methylendigallussäure genannt, welche ihrerseits ein Condensationsproduct aus Formaldehyd und Gallussäure ist. Das durch Digestion von Methylendigallussäure mit frisch gefälltem Wismuthhydroxyd in gelinder Wärme dargestellte Präparat gilt als vortreffliches Darmadstringens. Dasselbe gilt von dem Xeroform, dem Tribromphenolwismuth. Loretinwismuth zeichnet sich namentlich durch seine austrocknende Wirkung auf Wundflächen aus und wird, ebenso wie das Airol, Wismuthoxyjodidgallat, als Ersatzmittel des Jodoforms benutzt. Orphol endlich, ein β-Naphtolwismuth (mit 73,5 Proc. Bi), gilt als hervorragendes Darmantisepticum.

Nicht minder zahlreich sind die in der Neuzeit benutzten Silberverbindungen. Als Wundantiseptica werden empfohlen

Actol, d. i. milchsaures Silber und Itrol, welches aus citronensaurem Silber besteht. Auch metallisches Silber findet in zweierlei Form arzneiliche Verwendung. Nämlich in Verbandstoffen, welche mit Silber als glänzende Metallfolie (Silbermull) oder als graues Pulver versehen sind. Die bacterienfeindliche Wirkung dieser Verbandstoffe beruht auf der minimalen Löslichkeit des Silbermetalles in den Wundsecreten.

Ammonol oder Ammoniumphenylacetamid dient in Gaben von 0,3 bis 1,0 als Antipyreticum und Analgeticum. Atropinstearat, $C_{17}H_{23}NO_3 . C_{17}H_{35}COOH$, dargestellt durch directes Zusammenbringen der Componenten, soll als Ersatz des Bilsenkrautöles Verwendung finden. Amyloform ist ein Condensationsproduct von Stärke mit Formaldehyd, ein weifses, geruchloses Pulver, welches als Antisepticum zum Imprägniren von Verbandstoffen dient. Bryonin, $C_{48}H_{80}O_9$, der Bitterstoff aus der Wurzel von Bryonia alba, wird gegen Wassersucht benutzt. Chinaptol ist β-naphtol-α-monosulfosaures Chinin, es zerfällt im Darm in Chinin und Naphtolsulfonsäure und wird als Darmantisepticum bei Abdominaltyphus angewandt. Chinoform ist ein Condensationsproduct von Formaldehyd mit Chinagerbsäure, welches ähnlich wie Tannoform (s. unten) benutzt wird. Chloral-Acetophenonoxim, $\frac{C_6H_5}{CH_3}>C=NO . CH . OH . CCl_3$, wird durch Zusammenbringen molekularer Mengen von Chloral und Acetophenonoxim in niedriger Temperatur dargestellt; es bildet farblose, bei 81° schmelzende Krystalle, welche durch Säuren leicht in ihre Componenten gespalten werden, und wird gegen Epilepsie, Tetanus und Eklampsie angewendet.

Als Antisepticum zum Desinficiren der Hände, sowie zur Wundbehandlung, ferner als Conservirungsmittel soll nach Kofsmann das Chinosol dienen. Dasselbe ist oxychinolinschwefelsaures Kalium, $C_9H_6NOSO_3K + aq.$, und bildet ein gelbes, in Wasser leicht lösliches, in Aether und Alkohol unlösliches Pulver[1]). Gleichen Zwecken dient das Diaphtherin (Oxychinaseptol), eine Verbindung von 1 Mol. Oxychinolin mit 1 Mol. phenolsulfosaurem Oxychinolin: $HO . C_9H_6N . HSO_3 . C_6H_4OH . NC_9H_6OH$. Zur Unterscheidung beider einander sehr ähnlicher Körper empfiehlt G. Vulpius[2]) Verbrennung in einer Platinschale, wobei das Diaphtherin ohne Rückstand verbrennt, während das Chinosol etwa 20 Proc. Asche hinterläfst.

Dijodsalicylsäurephenylester wird durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Salol und Jod in alkoholischer Lösung dargestellt, dient als Ersatzmittel des Jodoforms. Das von

---

[1]) Therap. Monatsh. 1896, S. 154. — [2]) Pharm. Centralh. 1896, S. 165.

Merling durch Synthese gewonnene Eucaïn, Benzoylmethyltetramethyloxypiperidincarbonsäuremethylester, ist gleich dem Cocaïn ein locales Anästheticum; es bildet glasglänzende Prismen, die bei 104° schmelzen [1]). Dasselbe soll ebenso kräftig wie Cocaïn wirken, aber frei sein von den unangenehmen Nebenwirkungen des letzteren aufs Herz. Euchinin, der Aethylkohlensäureester des Chinins: $CO<^{OC_2H_5}_{OC_{20}H_{23}N_2O}$, wird durch Einwirkung von Aethylkohlensäureester auf Chinin dargestellt, bildet weifse, geschmacklose Krystalle und findet bei Keuchhusten, hektischem Fieber und Pneumonie Verwendung. Eucasin ist ein diätetisches Nahrungsmittel, eine Verbindung von Caseïn mit Ammoniak, welche durch Ueberleiten von Ammoniakgas über fein gepulvertes, trockenes Caseïn dargestellt wird [2]).

Formaldehydcaseïn, eine Verbindung von Caseïn mit Formaldehyd, wird zur antiseptischen Wundbehandlung empfohlen.

Guaethol ist der Brenzcatechinäthyläther und wird wie Guajacol angewandt. Guajacetin, welches von W. Majert [3]) dargestellt und gegen Lungentuberculose empfohlen wird, ist Brenzcatechinmonoacetsäure, $C_6H_4OH.OCH_2.COOH$. Demselben Zwecke dient auch Guajacoläthylenester, $CH_3.O.C_6H_4O—C_2H_4—OC_6H_4.O.CH_3$, in Wasser schwer lösliche, bei 138 bis 139° schmelzende, geruchlose Nadeln, und Guajacolvalerianat (Geosot), sowie Kreosotvalerianat oder Eosot.

Glutol, Formaldehydgelatine, ist ein stark antiseptisches Pulver. Zur Darstellung werden 500 g gelöste Gelatine mit 25 Tropfen Formaldehydlösung vermischt, das Gemisch wird in Formaldehyddämpfen getrocknet und pulverisirt.

Verbindungen von Jod mit Eiweifs — Jodeiweifs — werden durch Einwirkung von Jod auf Pepton, bezw. Albumosen oder Protogen (s. unten) dargestellt und bei Kropf, Myxödem und Tetanie benutzt. Kaliumquecksilberhyposulfit ist nach J. Rille [4]) ein wirksames Antisyphiliticum, das wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nur in frisch bereiteten Lösungen Verwendung finden soll.

Als Antipyreticum und Antineuralgicum ist das citronensaure Salz des Acetophenonphenetidins, ein Condensationsproduct von Acetophenon und Paraphenetidin: $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{N=\!=C}<^{CH_3}_{C_6H_5}$, unter dem Namen Malarin empfohlen [5]). Zur Erweiterung der Pupillen und Verlangsamung der Blutcirculation dient das Mydrol, d. i. Jodmethylphenylpyrazolin. In Oel oder in Salben wird das Morphin

---

1) Apoth.-Ztg. 1896, S. 293, 418, 448. — 2) Ibid. 1896, S. 293, 505. — 3) D. R.-P. 87 336, 87 668, 87 669. — 4) Wien. med. Presse d. Pharm. Ztg. 1896, S. 144. — 5) D. R.-P. 87 827.

als Morphinstearat, $C_{17}H_{19}NO_3 . C_{17}H_{35} . COOH$, neuerdings benutzt. Dasselbe wird durch Umsetzung von Natriumstearat und Morphiumhydrochlorid dargestellt[1]).

Ein diätetisches Nährpräparat ist die Nutrose, neutrales Caseïnnatrium, welche ein geruchloses, leicht lösliches Pulver mit 13,8 Proc. Stickstoff darstellt[2]). Ein solches ist auch das Protogen, welches durch Einwirkung von Formaldehyd auf Serum- oder Eiereiweifs erhalten wird.

Ossagen ist das fettsaure Calciumsalz des rothen Knochenmarkes, ein normaler Bestandtheil des Knochenmarkes, in welchem es ein intermediäres Product der Knochenbildung darstellen soll. Es findet bei Rhachitis Verwendung.

Oxycampher, ein Oxydationsproduct des gewöhnlichen Camphers, von der Formel $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CHOH\\ \mid\\ CO\end{array}\right.$, dient gegen Athemnoth und Aufregungszustände.

Durch Schmelzen von salzsaurem p-Amidophenol mit Bernsteinsäure entsteht nach A. Piutti[3]) p-Aethoxylphenylsuccimid, welches antipyretische Eigenschaften besitzt und Pyrantin genannt ist; es bildet farblose, bei 155° schmelzende Nadeln[4]). An Stelle des Antipyrins findet auf Empfehlung von Filehne[5]) das Pyramidon Verwendung, welches schon in erheblich kleineren Dosen als jenes wirkt. Seiner chemischen Natur nach ist es Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon, ein gelblichweifses, krystallinisches, fast geschmackloses Pulver.

Als austrocknendes und zugleich das Jodoform ersetzendes Mittel bei Wunden ist noch das Sanoform zu nennen, ein Dijodsalicylsäuremethylester, welches durch Einwirkung von Jod auf Wintergrünöl hergestellt wird[6]). Ein aus weifsen Nadeln bestehendes Pulver, Schmelzp. 110°. Das Strontiumsalicylat, $Sr(C_7H_6O_3)_2$, ist als Darmantisepticum benutzt. Milchsaures Strontium ist nach J. Bronowsky[7]) ein wirksames harntreibendes Mittel, das namentlich bei frischer parenchymatöser Nephritis gute Dienste leistet. Ein Darmadstringens mit der Allgemeinwirkung der Tanninpräparate ist das von Knoll u. Co. hergestellte Tannalbin, eine im Magen unlösliche Verbindung von Eiweifs mit Gerbsäure, welche durch stundenlanges trockenes Erhitzen von gewöhnlichem Tannalbuminat dargestellt wird[8]). Ein gelbliches, geschmackloses Pulver mit 50 Proc. Gerbsäuregehalt. Körper von gleicher Wirkung sind auch die Tannoforme[9]), mit welchem

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1896, S. 141. — [2]) Ibid. 1896, S. 494. — [3]) Chem.-Ztg. 1896, S. 54. — [4]) Pharm. Ztg. 1896, S. 812. — [5]) Apoth.-Ztg. 1896, S. 65. — [6]) Ibid. 1896, S. 329. — [7]) Wien. med. Presse 1896, S. 37. — [8]) Apoth.-Ztg. 1896, S. 200 u. 485. — [9]) Ibid. 1896, S. 88.

Namen man nach E. Merck Condensationsproducte von Gerbstoffen mit Formaldehyd bezeichnet. Die schlechtweg Tannoform genannte Verbindung ist das Condensationsproduct aus Gallusgerbsäure und Formaldehyd, zu dessen Darstellung Tannin in Wasser gelöst und darauf nach Zusatz von Formaldehydlösung mit Salzsäure gefällt wird. Aufser diesem Präparate sind noch Eichentannoform, Quebrachotannoform, Rutannhiatannoform, Myrobalanentannoform dargestellt.

Eine dem Phenacetin analoge Verbindung des Thymols ist das Thymacetin, welches, wie das Triphenin, $C_6H_4C_2H_5ONH.(CH_3.CH_2.CO)$, welches durch Erhitzen von Paraphenetidin mit Propionsäure dargestellt wird, Anwendung als Antisepticum findet.

Die vorstehende Uebersicht der neuen Arzneimittel des Jahres 1896 dürfte eine unvollständige sein, wenn nicht auch die Heilserumpräparate, die organo-therapeutischen Präparate und die Bacterienpräparate genannt würden. Das älteste der hierher gehörigen Präparate, das Tuberculin Koch's, ist neuerdings wieder zum Gegenstande einer staatlichen Bekanntmachung gemacht worden, indem Vorschriften über Aufbewahrung und Preis erlassen wurden. Dasselbe findet nach wie vor zur Erkennung der noch verschleierten Tuberculose beim Rindvieh ausgedehnte Verwendung. Klebs[1]) bringt von Tuberculinpräparaten neuerdings folgende in den Handel: 1. Antiphthisin, welches zur Behandlung frischer Tuberculose dient. 2. Tuberkelbacillenextract wirkt immunisirend und wird zur Befestigung der durch 1 erzielten Resultate verwendet. 3. Tuberculocidin in vacuo parat. wirkt sowohl heilend wie immunisirend. 4. Tuberculinum Kochii in vacuo parat. wirkt fiebererregend und kann in erster Linie diagnostischen Zwecken dienen. 5. Tuberculocidin, aus dem Wismuthniederschlage hergestellt, ist nur diagnostisch verwendbar.

Die Heilsera, wie die organo-therapeutischen Präparate gestatten eine Prüfung und Werthbestimmung auf chemischem Wege noch nicht. Aufser dem Diphtherieheilserum, das jetzt wohl allgemeine Anerkennung gefunden hat, kommt in Betracht das Tetanusheilserum von Bering und Knorr[2]), welches in zwei Formen in den Handel kommt, einmal als trockenes Tetanusantitoxin, von welchem 1 g 100 Antitoxinnormaleinheiten enthält, und in flüssiger Form, wie Diphtherieheilserum mit Carbolsäurezusatz als Antisepticum, welches zur prophylaktischen Behandlung dient und nur ein fünffaches Normalantitoxin ist. Andere Sera, wie Typhusserum, Choleraserum, sind noch nicht genügend auf Brauchbarkeit geprüft worden. In chemischer Beziehung ist

---

[1]) Pharm. Centralh. 1896, S. 200. — [2]) Vergl. Pharm. Ztg. 1896, S. 56.

als wichtig hervorzuheben, dafs es gelungen ist, die wirksamen Principien aus den verschiedenen Heilseren oder Antitoxinen als gut charakterisirte Verbindungen zu isoliren, so dafs die Hoffnung vorhanden ist, über die chemische Natur der wirksamen Bestandtheile der Sera bald Näheres zu erfahren, und diese selbst an Stelle der Sera als Heilmittel benutzen zu können.

Sehr grofs ist die Zahl der organo-therapeutischen Präparate, die aber zum Theil noch gar nicht hinreichend auf ihren Werth geprüft sind. Gehirn, Testikel, Nieren, Leber, Lymphdrüsen, Eierstock, Nebennieren und Milz kommen mehr oder weniger chemisch und pharmaceutisch zubereitet als Heilmittel in den Verkehr.

Die wichtigeren derselben mögen hier kürz angeführt werden:

Cerebrum exsiccatum ist das getrocknete und gepulverte Gehirn von Kälbern, findet bei Neurasthenie und Geisteskrankheiten Verwendung[1]). Erythrol, ein Extract aus der Rindermilz, wird gegen Blutarmuth verwendet[2]). Glandulaė suprarenales sicc. pulv. sind die getrockneten und gepulverten Nebennieren von Kälbern, welche gegen Morbus Addisoini, Neurasthenie und Diabetes Verwendung finden. Gegen Malariacachexie und Milzhypertrophie dient das Lienaden, ein Extract aus der Milz. Oophorin ist ein aus frischen Ovarien von Rindern und Schweinen hergestelltes Präparat[3]), welches ebenso wie das Ovariinum und Ovaraden gleicher Herkunft bei Störungen während des Climacteriums benutzt wird. Pulmonin ist ein Extract aus den Kalbslungen und wird bei Lungenleiden gebraucht. Thyreoantitoxin ist ein stickstoffhaltiger, aber jodfreier, Thyrojodin, ebenso Thyraden, ein jodhaltiger Körper, Thyreoproteïd ein Eiweifskörper aus der Schilddrüse[4]).

Nach Focke[5]) besitzen einige Fette ein hohes Lösungsvermögen für Jod, so löst Oleum Jecoris 20 Proc., Oleum pedumtauri sogar $33^1/_3$ Proc. Jod. Solche Jodlösungen werden zur arzneilichen Verwendung empfohlen. Ammoniak ist zur neuen Verwendung in der Heilkunde von v. Riegler empfohlen, nämlich zur Desinfection von Zimmern. Durch das aus auf flachen Schalen ausgebreiteter Ammoniakflüssigkeit verdunstende Ammoniak sollen Cholera-, Typhus- und Diphtheriebacillen vollkommen getödtet werden. Nach G. Clarke[6]) ist nur ganz reines Stickoxydul für anaesthetische Zwecke brauchbar; geringe Verunreinigungen durch Chlor oder Schwefelsäure machen dasselbe

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1896, Nr. 13. — [2]) Ibid. 1896, S. 706. — [3]) Ibid. 1896, S. 685 u. 670. — [4]) Ibid. 1896, S. 35, 241, 301, 306, 534, 596. — [5]) Pharm. Ztg. 1896, S. 616. — [6]) Chem.-Ztg. 1896, S. 220.

nicht ungefährlich. A. Partheil[1]) empfiehlt zur Werthbestimmung des Ammonium carbonicum des Handels die Bestimmung des Ammoniaks, von welchem das officinelle Salz 31 Proc., das für technische Zwecke benutzte Bicarbonat nur 23 Proc. enthält. Das Hydrargyrum praecipitatum enthält nicht die der Formel $HgNH_2Cl$ entsprechende Menge Quecksilber, sondern stets, wohl in Folge der leichteren Zersetzbarkeit, weniger Quecksilber, weshalb W. Schieber[2]) vorschlägt, bei der Werthbestimmung des weifsen Präcipitats nur einen Minimalgehalt von 73 Proc. Quecksilber zu fordern, während 79 Proc. nach obiger Formel erforderlich sind.

Die Zersetzung des Chloroforms am Tageslichte soll nach L. Allain[3]) durch einen geringen Zusatz von Schwefel verhindert werden, was nach B. Dott[4]) auf die reducirende Wirkung des Schwefels zurückgeführt werden müsse, da auch durch andere in Chloroform lösliche und leicht oxydirbare Körper, wie Morphin, Gallusgerbsäure, derselbe Effect erzielt werde.

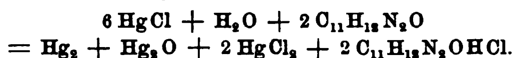
Der seit einigen Jahren in den Arzneischatz eingeführte Formaldehyd ist auch in dem Berichtsjahre Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Nach L. Vaillard und G. H. Lemoine[5]) übertrifft der Formaldehyddampf als Desinficienz zerstäubtes Sublimat. Nach H. Strehl[6]) ist für die Wirkung des Formalins die Gegenwart von Feuchtigkeit erforderlich, während trockene Culturen in Formaldehyddampf nicht abgetödtet werden. An Stelle der Formaldehydlampe für Desinfectionszwecke[7]), bei deren Gebrauch stets gewisse Mengen Kohlenoxyd entstehen, empfahl Brochet[8]) ein heifses Gas, am besten Stickstoff oder Kohlensäure durch Trioxymethylen streichen zu lassen. K. P. Walter[9]) fand, dafs Formaldehydlösungen (1:100) die Reinculturen von Cholera, Typhus, Diphtherie in etwa einer Stunde tödten. Aber nicht nur der reine Formaldehyd war Gegenstand des lebhaften Interesses, nein, auch sein grofses Condensationsvermögen ist zur Darstellung zahlreicher neuer Arzneimittel benutzt, welche, wie z. B. Glutol, Amyloform, Tannoform u. a., in dem Vorstehenden schon Berücksichtigung gefunden haben.

Bekanntlich werden die Salze des Theobromins schon durch heifses Wasser in ihre Componenten leicht gespalten, eine Ausnahme macht nach E. Merck[10]) das salicylsaure Theobromin, welches durch Kochen der Componenten mit Wasser erhalten werden kann. Das in Nadeln krystallisirende Salz ist nach der Formel $C_7H_8N_4O_2 . COO . C_6H_4 . OH$ zusammengesetzt.

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1896, S. 790. — [2]) Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins 1896, S. 13. — [3]) Pharm. Ztg. 1895, S. 659. — [4]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, p. 249. — [5]) D. Chem.-Ztg. 1896, Rep. 269. — [6]) Centralbl. f. Bacteriol. 1896, S. 785. — [7]) Pharm. Ztg. 1896, S. 395. — [8]) Compt. rend. 122, 201. — [9]) Zeitschrift f. Hygiene 1896, S. 421. — [10]) D. R.-P. 84 987.

G. Romijn[1]) hat aus einer Lösung von Natriumsalicylat in dem gleichen Gewicht Wasser ein krystallwasserhaltiges Natriumsalicylat, $C_6H_4OH.COONa + 6H_2O$, in säulenförmigen Krystallen erhalten, welches bei 80° das Krystallwasser wieder abgiebt. Salole stellt man nach P. Schultze[2]) vortheilhaft durch Einwirkung von Salicylmetaphosphorsäure auf Phenol bei 140 bis 150° dar. Dafs das gleichzeitige Einführen von Antipyrin und Calomel in den Körper gefahrvoll ist, war schon längere Zeit bekannt, nach neueren Untersuchungen von H. Werner[3]) verläuft die zwischen den beiden Körpern sich vollziehende Reaction nach folgender Gleichung:



$$6\,HgCl + H_2O + 2\,C_{11}H_{12}N_2O$$
$$= Hg_2 + Hg_2O + 2\,HgCl_2 + 2\,C_{11}H_{12}N_2OHCl.$$

Hirsch[4]) hat weiterhin nachgewiesen, dafs Antipyrin bei Gegenwart von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter Lichtabschlufs eine Zersetzung des Calomels zu Sublimat bewirkt.

Das grofse Gebiet der Alkaloide ist auch in dem Berichtsjahre durch zahlreiche Untersuchungen erweitert worden.

R. Willstätter[5]) erhielt durch Oxydation von Tropin mittelst Chromsäure eine um zwei Atome Wasserstoff ärmere Base, Tropinon, $C_8H_{13}NO$, welche zum Tropin und der Tropinsäure in demselben Verhältnifs steht, wie der Campher zum Borneol und zur Camphorsäure. Derselbe Verfasser hat aus dem Tropin ein Pseudotropin dargestellt, welches in Form seiner Tropeïne arzneiliche Verwendung finden soll[6]). Die von E. Schmidt als Scopolaminhydrobromid bezeichnete und im Handel erscheinende Verbindung ist nach O. Hesse ein wechselndes Gemisch der Hydrobromide von Hyoscin und einer mit diesem isomeren Base, dem Atroscin, während E. Schmidt in der käuflichen Waare neben dem Scopolamin nur noch ein inactives Scopolamin fand. Nach F. Vomassy[7]) wirkt das neben dem Cocaïn in den Cocablättern enthaltene Tropacocaïn ebenso anaesthesirend wie Cocaïn, besitzt aber die unangenehmen Nebenwirkungen dieser Base nicht. de Vrij[8]) fand in den Blättern der Cinchona Ledgeriana nur amorphes Alkaloid, dieses wird demnach in der Pflanze erst in krystallisirtes Alkaloid verwandelt, welches sich ja neben der amorphen Verbindung in der Chinarinde findet. Derselbe Forscher[9]) bringt erneute Beweise dafür, dafs Chinin eine einsäurige Base ist. Die Werthbestimmung des Mutterkorns geschieht jetzt bekanntlich

---

[1]) Nederl. Tidschr. voor Pharmacie 1896. — [2]) D. R.-P. 85 565. — [3]) Pharm. Ztg. 1896, S. 395. — [4]) Ber. d. pharm. Ges. 1896, S. 285. — [5]) Ibid. 1896, S. 393. — [6]) D. R.-P. 88 270. — [7]) Therap. Wochenschr. 1896. — [8]) Nederl. Tidschr. voor Pharm. 1896, Nr. 4. — [9]) Ibid.

durch Bestimmung des Cornutingehaltes, in dem nach Keller's Verfahren isolirten Cornutin ist nach Jacoby[1]) Sphacelotoxin enthalten, welches nach demselben Verfasser den einzig wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns darstellt. Die Zusammensetzung des Sphacelotoxins entspricht der Formel $C_{21}H_{22}O_9$. Pellotin ist nach A. Heffter[2]) das wirksame hypnotisch wirkende Alkaloid von Anhalonium Williamsii, und entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_{19}NO_3$, auch andere Cacteenalkaloide hat Heffter untersucht, so das Anhalonin, $C_{12}H_{15}NO_2$, welches dem Pellotin ähnlich wirkt und in Anhalonium Lewinii enthalten ist, Mescalin, $C_{11}H_{17}NO_3$, Anhalonidin, $C_{12}H_{17}NO_3$, Lophophorin, $C_{13}H_{17}NO_3$, und Anhalin, $C_{10}H_{17}NO$.

Auf die Glycoside von Digitalis purpurea empfahl H. Kiliani[3]) ein sehr empfindliches Reagens, welches durch Mischen von 100 ccm concentrirter Schwefelsäure mit 1 ccm einer Lösung von 5 g Ferrisulfat in 100 ccm Wasser hergestellt wird. Unsere Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung der Cubeben hat K. Peinemann[4]) in einer sehr umfangreichen Arbeit bereichert. Das in der Columbowurzel enthaltene Columbin besitzt nach A. Hilger und Schemmann[5]) eine der Formel $C_{21}H_{24}O_7$ entsprechende Zusammensetzung, bildet farblose, bei 182° schmelzende Nadeln und ist ein inneres Anhydrid der Columbosäure, in welche es durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien übergeführt wird.

Wichtige Beiträge zur Chemie des schwarzen und weifsen Senfs lieferte J. Gadamer[6]). Aus holländischem Senf erhielt derselbe 1,3 Proc Sinigrin, in Form glänzender, derber Nadeln vom Schmelzpunkt 126 bis 127°, welche die Ebene des polarisirten Lichtes nach links drehen und nach der Formel $C_{10}H_{15}NKS_2O_{10}$ zusammengesetzt sind. Das Sinalbin ist ein Glycosid von der Formel $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$, es schmilzt bei 83 und 84° und enthält 5 Mol. Wasser. Bei 100° verliert es das Krystallwasser und zeigt dann eine der Formel $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$ entsprechende Zusammensetzung.

Das Sinapin ist nach Gadamer als Ester des Cholins und der Sinapinsäure aufzufassen, die Sinapinsäure von der Formel $C_{11}H_{12}O_5$ ist ein Spaltungsproduct des Sinapins und bildet bei 191 bis 192° schmelzende gelblichweifse Nadeln. Dieselbe ist aber nicht, wie man bisher annahm, eine Butylengallussäure, vielmehr ist die wahre Constitution dieser Verbindung noch nicht festgestellt.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1896, S. 810. — [2]) Vortrag auf der Frankfurter Naturforscherversammlung. — [3]) Archiv d. Pharm. 1896, S. 213. — [4]) Ibid. 1896, S. 241. — [5]) Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins 1896, Nr. 1. — [6]) Vortrag auf der Frankfurter Naturforschervers. d. Apoth.-Ztg. 1896, Nr. 80.

Ueber das von H. Beckurts vor einigen Jahren näher studirte Anemonin hat H. Meyer[1]) weitere Mittheilungen gemacht, welche zunächst die Beckurts'schen Angaben bestätigen, wonach das Anemonin als das Anhydrid einer Dicarbonsäure, und zwar einer Ketonsäure anzusehen ist, sodann sucht Verf. nach Beziehungen zwischen Anemonin, $C_{10}H_8O_4$, und Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$. Die Entstehung des letzteren im Körper der Gattung Meloë (Maiwürmer) denkt er sich in der Weise, dafs die Käfer ihr Gift als Anemonin aufnehmen und zu Cantharidin reducirt wieder von sich geben.

Auf der Frankfurter Naturforscherversammlung berichtete A. Tschirch[2]) über die Gesammtergebnisse seiner Untersuchungen über die Harze. In denselben befinden sich nach ihm als Hauptbestandtheile folgende Körper: 1. Resine (Harzester) oder deren Spaltlinge; 2. Resinolsäuren (Harzsäuren); 3. Resene (indifferente Körper unbekannter Zugehörigkeit). Nur sehr wenige Harze enthalten Vertreter aller drei Gruppen, die Mehrzahl sind entweder Esterharze oder Resinolsäureharze oder Resenharze. Der Geruch der Harze wird von ätherischen Oelen oder Aldehyden oder kleinen Mengen Estern bedingt, unter denen Zimmtsäureester besonders eine Rolle spielen.

I. Die aromatischen Säuren, welche man aus den Resinen abspalten kann, sind Benzoësäure und Zimmtsäure:
   a) Benzoësäure (im Perubalsam, Tolubalsam, Siam-Benzoë, Drachenblut); Benzoylessigsäure (im Drachenblut); Salicylsäure (im Ammoniacum);
   b) Zimmtsäure (im Perubalsam, Tolubalsam, Styrax, Sumatrabenzoë, gelben Akaroidharz); p-Cumarsäure (im gelben und rothen Akaroidharz); Ferulasäure (in der Asa foetida); Umbellasäure mit deren Anhydrid (Asa foetida, Galbanum, Sagapen).

Von Fettsäuren ist bisher nur die Bernsteinsäure im Bernstein angetroffen worden.

II. Die aus den Resinen abspaltbaren Harzalkohole sind entweder farblos und geben die Gerbstoffreaction nicht (Resinole), oder sie sind gefärbt und geben Gerbstoffreaction (Resinotannole):
   a) Bekannte Resinole sind: Succinoresinol im Bernstein, Storesinol im Styrax, Benzoresinol in der Benzoë, Chironol im Opopanax.
   b) bekannte Resinotannole sind: Siaresinotannol in der Siambenzoë, Sumaresinotannol in der Sumatrabenzoë, Peru-

[1]) Monatsh. f. Chemie 1896, Heft 4. — [2]) Vgl. Apoth.-Ztg. 1896, S. 732; ferner die Arbeiten von Tschirch und von seinen Schülern im Archiv d. Pharmacie 1895 und 1896.

resinotannol im Perubalsam, Toluresinotannol im Tolubalsam, Galbaresinotannol im Galbanum, Ammoresinotannol im Ammonsamen, Dracoresinotannol im Drachenblut u. s. w.

III. Die Resinolsäuren kommen frei in den Harzen vor; es sind — soweit untersucht — sämmtlich Oxysäuren: Podocarpinsäure im Podocarpharz, Abietinsäure im Colophonium, Pimarsäure im Fichtenharz, Succinoabietinsäure im Bernstein, Sandaracolsäure im Sandarac, Trachylolsäure im Copal, Dammarolsäure im Dammar, Guajacharzsäure im Guajacharz, Copaivasäure im Copaivabalsam.

IV. Die Resene zeigen eine grofse Beständigkeit gegen Reagentien, in Folge dessen eine Classificirung derselben noch nicht möglich gewesen ist. Dargestellt wurden: α-Panaxresen und β-Panaxresen im Opopanax, α-Dammarresen im Dammar, Fluavil und Alban in Guttapercha, α-Copalresen im Copal, Dracoalban und Dracoresen im Drachenblut.

Die Prüfungsmethoden der Balsame, Harze und Gummiharze sind unter Berücksichtigung der neueren Chemie der Harze, deren Erfolge an der Hand der Arbeiten von Tschirch soeben kurz geschildert wurden, in dem Berichtsjahre namentlich von K. Dieterich kritisch bearbeitet. Auf die umfangreichen Untersuchungen kann hier nur verwiesen werden [1]. Auch die Modification der Hübl'schen Jodadditionsmethode von Waller, nach der der Hübl'schen Jodlösung ein Zusatz von 5 Proc. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 gemacht wird, hat K. Dieterich [2]) nachgeprüft und gefunden, dafs die Waller'sche Lösung weit haltbarer, als die Hübl'sche Lösung ist, und die mittelst derselben erhaltenen Jodzahlen in weit mehr Fällen der berechneten Jodzahl nahe kommen, als die Hübl'schen Zahlen. Die Prüfung pharmaceutisch-chemischer Präparate durch Bestimmung der kritischen Temperatur hat M. Altschul [3]) weiter verfolgt und gefunden, dafs das Verfahren weit empfindlicher ist, als die Siedepunktbestimmung.

Zur Bestimmung des Phenols in Carbolöl schüttelt A. Partheil [4]) 10 g des Oeles mit mäfsig concentrirter Kalilauge im Scheidetrichter, trennt von dem Oel die klare, wässerige, alkalische Lösung, neutralisirt diese mit Schwefelsäure und bestimmt in ihr das Phenol

---

[1]) Berichte der Pharm. Ges. 1896; Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 1897, Heft 1 und 2. — [2]) Pharm. Ztg. 1886, Nr. 93. — [3]) Ber. der Pharm. Ges. 1896, Nr. 11; vergl. Jahrb. 3, 7. — [4]) Apoth.-Ztg. 1896.

nach der Koppeschaar'schen Methode in der Modification von Beckurts. H. Fresenius und C. Makin[1]) gaben eine Methode zur Bestimmung des Phenols in Seifen und Desinfectionsmitteln an; Versuche von G. Frerichs[2]) zur quantitativen Bestimmung der Kresole führten zu dem Ergebnifs, dafs deren quantitative Bestimmung nur auf alkalimetrischem Wege möglich ist, und zwar auch nur dann, wenn die Kresole frei von Theerproducten, welche durch Natronlauge eine Färbung erleiden, und frei von Phenol (Carbolsäure) sind. Eine von C. Kippenberger[3]) zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide angegebene Methode, welche darauf beruht, dafs die Alkaloide mit Jodjodkalium einen in Aceton leicht löslichen Niederschlag von jodwasserstoffsaurem Alkaloidsuperjodid geben, ist nach H. Beckurts und G. Frerichs[4]) zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide in pharmaceutischen Extracten entgegen den Behauptungen Kippenberger's nicht brauchbar. Die Alkalinität zahlreicher Alkaloide, namentlich ihr Verhalten gegen alkoholisch wässerige Cochenilletinctur; alkoholisch-wässerige Hämatoxylinlösung, alkoholische Lösungen von Perezon und durch Säuren entfärbte Cyaninlösungen studirten E. Schär, E. Reinschmidt und E. Pätzold[5]). Neue Methoden zur Prüfung des Chininsulfats, die sogen. Wasserprobe und die Carbodioxydprobe hat Kubli[6]) empfohlen. Nach A. Weller[7]) besitzt die Wasserprobe keine Vorzüge vor der Ammoniakprobe des deutschen Arzneibuches und ist die Carbodioxydprobe ohne praktische Bedeutung. Dieser Ansicht schliefsen sich O. Hesse[8]) und auch Gehe & Co.[9]) an.

Auf die Annahme der Pharmakologen, dafs die Filixsäure die Wirksamkeit der Farnkrautwurzel bedinge, wurden Methoden zur Werthbestimmung von Extr. Filicis, d. h. zur Ermittelung des Gehaltes an Filixsäure ausgearbeitet. Daccomo und Scoccianti[10]), ferner Kraft[11]), Bocchi[12]) und Fromme[13]) beschrieben solche Methoden, nach denen die Filixsäure, deren Gehalt in reinem Zustande ca. 10 Proc. beträgt, in sehr wechselnder Menge und in sehr unreinem Zustande gefunden wurde. Diese Arbeiten erfuhren eine gewisse Beeinträchtigung durch die neuen Arbeiten von R. Böhm[14]), nach welchen die Filixsäure nicht der einzige wirksame Bestandtheil der Farnkrautwurzel ist. Derselbe fand eine

---

[1]) Zeitschr. anal. Chemie 1896, S. 325. — [2]) Apoth.-Ztg. 1896, S. 568. — [3]) Zeitschr. anal. Chemie 1896, S. 407. — [4]) Apoth.-Ztg. 1896, S. 916. — [5]) Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1896, Nr. 1. — [6]) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland 1896, Nr. 46 und 47. — [7]) Pharm. Ztg. 1896, S. 236. — [8]) Arch. d. Pharm. 1896, Heft 3. — [9]) Handelsber. 1896. — [10]) Bollet. chim.-pharm. 1896, p. 5, 129. — [11]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896, S. 217. — [12]) Bollet. chim.-pharm. 1896, p. 15, 449. — [13]) Pharm. Ztg. 1896, S. 72. — [14]) Arch. f. exp. Pathol. 1896, S. 1.

Anzahl wirksamer krystallinischer Körper, welche er mit den Namen Aspidin, $C_{23}H_{32}O_7$, Albaspidin, $C_{22}H_{28}O_7$, Flavaspidsäure, $C_{23}H_{28}O_8$, Aspidinin und Aspidinol bezeichnet.

Von E. Schmidt's Pharmaceutische Chemie ist im Jahre 1896 der II. Band in dritter Auflage vollständig erschienen; J. Guareschi's Einführung in das Studium der Alkaloide mit besonderer Berücksichtigung der vegetabilischen Alkaloide und Ptomaïne liegt in deutscher Bearbeitung von Dr. H. Kunz-Krause, Docent der pharmaceutischen Chemie in Lausanne vor (R. Gaertner's Verlag [H. Heyfelder], Berlin).

Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Von

H. Beckurts.

Am 3. und 4. October tagte in Coburg unter dem Vorsitze des Directors des Kaiserl. Gesundheitsamtes, Wirklichen Geheimen Oberregierungsrathes Dr. Köhler, die 1894 gebildete Vereinigung anerkannter Nahrungsmittelchemiker, um im Verfolg der Eisenacher Beschlüsse von 1894[1]) einheitliche Verfahren zur Untersuchung von Nahrungs- und Genufsmitteln zu entwerfen. Es gelangte eine Vorlage zur Berathung und Annahme, welche Allgemeine Untersuchungsmethoden, Fleisch, Wurst, Fleischextract und Fleischpeptone, Eier, Milch, Käse, Speisefette und Oele, sowie Conservirungsmittel betraf. Auch für andere Nahrungs- und Genufsmittel steht der Abschlufs der Arbeiten bevor, so dafs die Vereinbarung einheitlicher Untersuchungsverfahren für das Gesammtgebiet der Nahrungs- und Genufsmittel recht bald zu erwarten ist.

Am 13. October ist nach schwerem Leiden das ordentliche Mitglied des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, Geheimer Regierungsrath Professor Dr. Eugen Sell, aus dem Leben geschieden, welcher dem Gesundheitsamte seit seinem Bestehen angehörte und sich in dieser Zeit nicht nur grofse Verdienste um die Bearbeitung des deutschen Arzneibuches, sondern namentlich auch um die Entwickelung der Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel erworben hat.

Die Beeinflussung der **Milch** durch die Art der Fütterung hat Soxhlet[2]) durch eigene Versuche zu entscheiden versucht, und

---

[1]) Vergl. Jahrg. 1894, S. 314. — [2]) Bericht v. Märcker in Landw. Zeitschrift d. Apoth.-Ztg. 1897, S. 27.

zwar sind die Ergebnisse seiner Versuche, welche von allergröfster Bedeutung für die Landwirthschaft sind, die folgenden:

1. Durch einseitig starkes Füttern von proteïnhaltigen Futtermitteln wird die Mehrung des Milchfettes nicht beeinflufst.

2. Durch blofse Beigabe von Fett zum Futter, z. B. zum Heu, kann der Fettgehalt der Milch wesentlich erhöht werden.

3. Die Vermehrung des Fettes der Milch durch Geben eines fettreichen Futters findet nicht in der Weise statt, dafs das Futterfett direct in die Milch übergeht, sondern dadurch, dafs Körperfett bei einer fettreichen Fütterung an die Milch abgegeben wird.

4. Oelreiches Futter giebt nicht eine weiche, sondern eine harte Butter.

Zur Unterscheidung roher von gekochter Milch empfiehlt Ostertag[1]) einen Zusatz von 10 Proc. Guajactinctur, wodurch sich rohe Milch nach 20 bis 30 Secunden bläut, während in gekochter Milch auch nach Stunden keine Blaufärbung eintritt. Ein Zusatz von 15 Proc. roher Milch zu gekochter soll sich durch diese Reaction noch nachweisen lassen. Nach E. Beckmann[2]) ist das Gefrierpunkts- und elektrische Leitfähigkeitsverfahren bei ihrer leichten Ausführbarkeit für die Milchanalyse nicht ohne Werth. Normale, frische Milch besitzt einen ziemlich constanten Gefrierpunkt von —0,554°; Abweichungen von mehr als 0,05° nach oben und nach unten deuten auf einen anormalen Zustand. Ein zu hoher Gefrierpunkt kann durch Wässerung, ein zu niedriger durch Säuerung, Zusatz von Neutralisations- und Conservirungsmitteln bedingt sein. Wodurch die anormalen Werthe im einzelnen Falle veranlafst sind, mufs natürlich der chemischen Analyse vorbehalten bleiben. Auch das elektrische Leitvermögen von normaler Milch ist ziemlich constant. Ein Herabgehen der Leitfähigkeit deutet auch hier auf Wässerung, eine Steigerung wird durch Säuerung, wie auch durch Neutralisations- und Conservirungsmittel bewirkt.

Eine grofse Bedeutung hat in neuester Zeit in der Säuglingsernährung eine sogen. „Fettmilch", die nach einem patentirten Verfahren von Professor Gärtner in Wien aus Kuhmilch hergestellt worden ist und eine ähnliche Zusammensetzung wie Frauenmilch zeigt, erlangt[3]). Zur Bereitung dieser Milch wird der Kuhmilch, die je nach ihrem Fettgehalt mit Wasser verdünnt worden ist, etwa die Hälfte des Caseins, Milchzuckers und der Salze mittelst Centrifuge entzogen. Der ausgeschleuderten Milch werden 30 bis 35 g Milchzucker pro Liter zugesetzt, worauf sterilisirt wird. Nach G. Rupp beträgt das specifische Gewicht solcher Milch 1,016 bis

---

[1]) Molkerei-Ztg. 1896, S. 507. — [2]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, S. 367. — [3]) Ibid. 1896, S. 130.

1,024, der Gehalt an Trockensubstanz 9,6 bis 11,4 Proc., Fett 2,8 bis 3,9 Proc., Casein 1,20 bis 1,68, Milchzucker 4,5 bis 6,0 und Mineralstoffe 0,31 bis 0,41 Proc.

Das Interesse weitester Kreise aller Bevölkerungsschichten war im Berichtsjahre auf die Verhandlungen des deutschen Reichstages, betreffend das neue Margarinegesetz, gerichtet. Namentlich war die Frage der latenten Färbung der Margarine mit Phenolphtaleïn Gegenstand lebhaften Kampfes. Die Folge des Beschlusses im Reichstage, das von der Regierung bekämpfte Färbungsgebot in das Gesetz aufzunehmen, in demselben auch getrennte Verkaufsräume für Margarine und Naturbutter zu erlangen, war Ablehnung des Gesetzes im Bundesrathe, wonach die Regierungen eine schärfere Handhabung des Reichsgesetzes vom 12. Juli 1887 ins Auge fafsten und die unteren Verwaltungsbehörden zu einer strengeren Controle der Margarine- und Butterverkaufsstellen anwiesen. Ueber die neuerdings in Aussicht genommene Färbung der Margarine mit Dimethylamidoazobenzol dürfte im nächsten Jahre zu berichten sein. Uebrigens wird in den von K. Windisch[1]) verfafsten „Technischen Erläuterungen zu dem Entwurfe eines Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln“ ein klares und übersichtliches Bild der Margarinefrage gegeben.

Das von Killing[2]) angegebene viscosimetrische Verfahren zur Untersuchung der Butter auf fremde Fette ist von E. Polenske[3]) auf seine Brauchbarkeit untersucht worden. Danach differirten bei 13 Butterproben die Auslaufszeiten der Butterfette bei einer Temperatur von 40° C. um 6,6 Secunden; das Minimum betrug 14,6, das Maximum 21,2. Bei 19 Margarineproben lag das Minimum bei 38, das Maximum bei 50,4, somit differirten die Auslaufszeiten um 12,4 Secunden. Es würden mithin dem Butterfett mit der Auslaufszeit von 14,6 etwa 28 Proc. von dem Margarinefett mit der Auslaufszeit von 38 zugesetzt werden können, ohne dafs die höchste gefundene Auslaufszeit für Butterfett (21,2) überschritten worden wäre. Ferner würde man der Margarine mit 50,4 Auslaufszeit etwa 42 Proc. Butterfett von 21,2 Auslaufszeit zusetzen können, um die kleinste Auslaufzeit des Margarinefettes (38) zu erreichen.

Bezüglich der Bedeutung des Refractometers für die Untersuchung der Butter sprechen sich auch die neuerdings ergangenen Urtheile dahin aus, dafs der Refractometer ein werthvolles Hülfsmittel für die Vorprüfung der Butter und die Ausscheidung der unverdächtigen Proben darstellt.

---

[1]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 12, Heft 3 (1896). — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 1894, S. 467. — [3]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 12, 2 (1895).

Eine Margarinefarbe wurde von E. Polenske[1]) untersucht, dieselbe bestand aus einer Lösung von Anilinazodimethylanilin in Oel.

Bezüglich des Margarinekäses findet sich eine sehr übersichtlich zusammenfassende Arbeit von K. Windisch[2]) in den technischen Erläuterungen zu dem Entwurfe eines Gesetzes, betr. den Verkehr mit Butter, Käse etc. Während in dieser Arbeit zur Gewinnung des Käsefettes das Verfahren von Henzold[3]) mittelst verdünnter Kalilauge empfohlen wird, empfiehlt B. Fischer[4]), 50 g des event. auf dem Reibeisen zerriebenen Käses mit 75 g Bimssteinpulver zu mischen und zwei bis drei Stunden im Wasserbadtrockenschranke zu trocknen, dann drei bis vier Stunden mit Aether zu extrahiren und das Fett zu trocknen. Bei dem nach diesem Verfahren untersuchten Käse wurden drei als mit 50 Proc. Margarine vermischt bezeichnet, auf Grund der Reichert-Meifsl'schen Zahlen 15,4, 13,9 und 11,2 und der Köttstorfer'schen Zahlen 200,3 bezw. 203,76 und 204,62.

Die Frage, ob alles amerikanische Schmalz verfälscht sei, wurde von Utescher[5]) aufgeworfen, namentlich unter Hinweis auf die Thatsache, dafs alles amerikanische Schmalz mit Ausnahme der theuren Marke „Sinclair" die „Erstarrungsprobe" nicht hält, d. h. die Lochbildung bei dem Erstarren nicht zeigt. Dieselbe tritt aber auch bei reinstem deutschen Schmalz dann nicht ein, wenn die Erstarrung in übermäfsig warmen Räumen vor sich geht. Nach Soltsien[6]) verhalten sich bei der Erstarrungsprobe Gemische aus Schmeer- und Speckschmalz normal, während Fett vom Kopf und den Beinen der Schweine weicher ist und beim Erstarren geringere Contraction zeigt. Deshalb können diese Fette, wenn sie allein in den Handel kommen, recht wohl für Kunstproducte gehalten werden. Soltsien empfiehlt deshalb aufserdem von Neuem, die festen Antheile des Schmalzes, die man durch Lösung von einem Theil Schmalz in zwei Theilen Aceton und starkes Abkühlen erhält, besonders hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Erstarrung zu prüfen. Bei dieser Behandlung zeigen auch die festen Theile von Kopf- und Beinfett die charakteristischen Erstarrungsformen.

Werthvolle Mittheilungen über die Darstellung und Untersuchung des Schweineschmalzes und Kunstspeisefettes finden sich auch in den schon mehrfach erwähnten technischen Erläuterungen zu dem Margarinegesetze, welche vom Kaiserlichen Gesundheitsamt veröffentlicht wurden[7]).

Eine umfangreiche Untersuchung der Fette im menschlichen Haushalt verwertheter Thiere verdanken wir C. Am-

[1]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 12, 2 (1895). — [2]) l. c. — [3]) Milchzeitung 1855, S. 729. — [4]) Jahresb. d. Breslauer Untersuchungsamtes. — [5]) Apoth.-Ztg. 1896, S. 117. — [6]) Pharm. Ztg. 1896, S. 278. — [7]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 12, Heft 3 (1896).

thor und Jul. Zink[1]), Letzterer[2]) erweiterte auch unsere Kenntnisse über die Knochenmarkfette.

Beschlüsse über die Untersuchung und Beurtheilung von Fleisch und Fleischwaaren wurden auf der diesjährigen Versammlung des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker gefafst[3]).

Zum Nachweis von Pferdefleisch empfehlen Courtoy und Coremans[4]) das Verfahren von Bräutigam und Edelmann in der folgenden vereinfachten Form: 50 g des zerkleinerten frischen Fleisches werden mit 200 g Wasser 1/4 Stunde lang gekocht (bei Fleischpräparaten 1/2 Stunde), dann wird filtrirt, und zu einer kleinen Menge des Filtrats einige Tropfen Jodjodkaliumlösung gegeben. Tritt keine dunkelbraune Färbung ein, so ist Pferdefleisch nicht zugegen, während der Eintritt einer solchen, die beim Erhitzen auf 80° verschwindet, beim Erkalten wieder erscheint, die Gegenwart von Pferdefleisch anzeigt. Eine event. eintretende blaue Färbung (bei Gegenwart von Stärke) kann die Glycogenreaction verdecken. In diesem Falle fällt man die Stärke durch Zusatz des dreifachen Volumens Essigsäure aus und prüft dann das Filtrat auf Glycogen mit Jodjodkalium. G. Nufsberger[5]) beseitigt zu der Glycogenbestimmung die Eiweifsstoffe dadurch, dafs er zu der Fleischabkochung (50 g Fleisch mit 200 ccm einprocentiger Kalilauge) so viel Salzsäure zusetzt, bis die Lösung kaum noch alkalisch reagirt, und darauf das Eiweifs durch Chlorzinklösung fällt. R. Frühling[6]) hat neuerdings die Jodzahl und andere analytische Daten des Pferdefettes ermittelt, um festzustellen, ob aus ihnen, namentlich in Würsten, welche aus Pferdefleisch und Schweinespeck hergestellt werden, die Anwesenheit von Pferdefleisch zu beweisen ist. Die Jodzahl des Pferdefettes schwankt nach Frühling zwischen 79,4 bis 80. Als Jodzahlen des Fettes aus geräucherten Würsten, die nur aus Pferdefleisch bezw. Pferdefleisch und Speck hergestellt waren, wurden gefunden 72,5 (ohne Speck), 62,3 (mit 15 Proc. Speck), 57,2 (mit 50 Proc. Speck), so dafs der Schlufs des Verfassers, aus der Jodzahl des Fettes einer Wurst lasse sich nicht mit Sicherheit die Gegenwart von Pferdefett, bezw. fettem Pferdefleisch schliefsen, wohl berechtigt ist. Daran ändern auch die von Nufsberger (l. c.) erhaltenen Werthe, welche sich nicht nur auf Bestimmung der Jodzahl, sondern auch auf Ermittelung der Refractionszahl erstrecken, nichts.

Soltsien[7]) glaubt, dafs die Haltbarkeit und frische Farbe der geräucherten Würste dem Kohlenoxydgehalt der

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1897, S. 1. — [2]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, S. 441. —. [3]) Schweiz. Wochenschr. f. Chemie und Pharmacie 1896, S. 40. — [4]) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 6, 131 (1896). — [5]) Chem. Rundsch. 1896, S. 4, 62. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 12, 352. — [7]) Pharm. Ztg. 1896, S. 463.

Rauchgase in Folge Bildung von Kohlenoxydhämoglobin zuzuschreiben sei, jedoch ist bisher Kohlenoxyd in den geräucherten Würsten spectroskopisch noch nicht nachgewiesen. Die Fleischconservirungssalze, wie sie zur Erhaltung der rothen Farbe von Hackfleisch vielfach gebraucht werden, enthalten vorzugsweise Sulfite. Dafs ein Zusatz solcher nicht unbedenklich ist, ist wiederholt behauptet und durch neue Untersuchungen von H. Kionka[1]) experimentell festgestellt worden. Nach R. Sonntag[2]) haben die schwefligsauren Salze nicht nur conservirende Eigenschaften, sondern vermögen auch die rothe Farbe des Fleisches längere Zeit zu erhalten. Kleine Zusätze sind nach ihm unschädlich. Da sich aber die Gröfse des Zusatzes und die Vertheilung desselben nicht controliren lassen, so empfiehlt sich nach Sonntag ein Verbot des Zusatzes, der überdies erfolgreich auch angewendet werde, um minderwerthigem Fleische ein besseres Aussehen zu verleihen oder um mehrere Tage altes Hackfleisch noch als angeblich frisches zu verkaufen. Ob das Rothfärben des Fleisches erlaubt sei oder nicht, ist zur Zeit noch eine viel umstrittene Frage, deren Lösung, da sich das Kaiserliche Gesundheitsamt mit ihr befafst, baldigst zu erwarten steht. Uebrigens hat E. Späth[3]) nachgewiesen, dafs die chemische Untersuchung des Fleisches auf künstliche Färbung durch Extraction mit Aethyl- oder Amylalkohol bisweilen versagt, während die mikroskopische Untersuchung sicher die geschehene Färbung erkennen läfst.

Die gesetzliche Regelung des Verkehrs mit Kaffee und Kaffeesurrogaten ist wiederholt als wünschenswerth bezeichnet worden. Auf der diesjährigen 15. Versammlung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie[4]) ist diese Frage Gegenstand eingehender Erörterungen gewesen. Bezüglich der Färbung des Rohkaffees wurde auf Antrag E. v. Raumer's die folgende Resolution angenommen:

„Die Beseitigung des Färbens von Rohkaffee ist anzustreben; die Verwendung giftiger Farben ist ausgeschlossen.“

Bezüglich des gerösteten Kaffees nahm dieselbe Versammlung die folgenden Resolutionen an:

1. Der geröstete Kaffee ist ein Product, dessen Veredelung z. B. durch Aenderungen der Röstmethode oder durch geeignete Behandlung mit Conservirungsmitteln nicht ausgeschlossen ist.

2. Ehe derartig veredelte Kaffees im Handel als zulässig erachtet werden können, mufs nachgewiesen sein, dafs der Zweck der Veredelung erreicht ist und Nachtheile in anderer Beziehung für das diese Producte consumirende Publikum nicht entstehen.

---

[1]) Zeitschr. f. Hyg. und Infectionskrankheiten 1896, S. 22, 351. — [2]) Zeitschr. f. Fleisch- und Milchhyg. 1896. S. 6, 85. — [3]) Pharm. Centralh. 1896, S. 743. — [4]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, S. 11.

3. *Als zulässig erachten die Mitglieder der freien Vereinigung*
   a) das Anfeuchten der Rohbohnen vor dem Rösten zum Zwecke gleichmäfsiger Röstung;
   b) das Caramelisiren des Kaffees mit Zucker zum Zwecke der Conservirung, sofern der abwaschbare Ueberzug 3 Proc. nicht übersteigt, und die Bohne normal gebrannt ist;
   c) das Imprägniren mit Kaffeeschalenextract (D. R.-P. 71 373).

4. *Mischungen von ganzen Bohnen mit künstlichen Bohnen sind zu beanstanden.*

5. *Mischungen von gemahlenem Kaffee mit Kaffeesurrogaten werden als Kaffeesurrogate beurtheilt.*

6. *Der Wassergehalt „marktfähiger“ Kaffees soll 6 Proc. nicht übersteigen.*

Bezüglich der Beurtheilung der Kaffeesurrogate wurden die folgenden Resolutionen angenommen:

1. *Kaffeesurrogate sind unter einer der wirklichen Beschaffenheit entsprechenden Bezeichnung in den Handel zu bringen.*

2. *Kaffeesurrogate sind verdorben, wenn sie mit Schimmelpilzen durchsetzt, versäuert, oder aus verdorbenem Rohmaterial hergestellt sind.*

3. *Der Wassergehalt der Cichorien- und Feigensurrogate soll 18 Proc., der der sonstigen Surrogate 12 Proc. nicht übersteigen. Als höchster Sandgehalt soll 2 Proc., als höchster Gesammtaschengehalt für Wurzelsurrogate 8 Proc., für Fruchtsurrogate 5 Proc., für Essenzen 6 Proc. angenommen werden, abgesehen von einem absichtlichen Zusatz von Alkalicarbonaten.*

Die Methoden zur Bestimmung des Theobromins im Cacao hat auf Veranlassung Hilger's A. Eminger[1]) einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Brechungsindex und Jodzahl des Fettes von 43 verschiedenen Cacaosorten ermittelte Strohl[2]). Er fand als Minimal- und Maximalgrenze 32,8 und 41,7, während die Jodzahl bei den von H. Beckurts untersuchten 22 Sorten Cacaobohnen sich zwischen 34 und 35 hielt. Als Brechungsindex fand Strohl bei 40° C. 1,4566 bis 1,4578, welche Zahlen den Graden 46 bis 47,8 des Zeifs'schen Butterrefractometers entsprechen.

Auf dem Gebiete der chemischen Untersuchung der Gewürze liegen zahlreiche Untersuchungen aus dem Berichtsjahre vor. Eine werthvolle Arbeit von W. Busse[3]) behandelt die Macis, A. Hilger und F. E. Bauer[4]) lieferten Beiträge zur chemischen

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, S. 275. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, S. 166. — [3]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 1896, S. 3, 628. — [4]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, S. 113.

Kenntnifs der Pfefferfrucht. Ranwez[1]) fand im Safran 60 Proc. Asche, welche fast ganz aus Baryumsulfat bestand. Heim[2]) fand als neues Ersatzmittel des Safrans die Blüthen von Tritonia aurea. Ein Verfahren, wie die häufig beobachtete Verfälschung von Zimmt und Macis mit Zucker qualitativ und quantitativ zu ermitteln, gab E. Späth[3]) an, zu welchem sich eingehend R. Hefelmann[4]) äufserte.

A. Reifsmann[5]) fand den Zinkgehalt amerikanischer Ringäpfel zu 0,0114 bis 0,074 Proc. und nimmt an, dafs die Aepfel mit einer Zinklösung besprengt waren. Dagegen schwankt nach B. Fischer[6]) der Zinkgehalt zwischen 0,006 und 0,105 Proc. und nimmt derselbe, entgegen der Ansicht Reifsmann's, wohl mit Recht an, dafs die zum Trocknen verwandten Zinkhürden die Quelle des Zinkgehaltes seien.

Ueber den Gehalt von Conserven an Zinn, wie es aus den üblichen Büchsen von verzinntem Eisenblech aufgenommen wird, liegen Untersuchungen von H. Beckurts und P. Nehring[7]) vor, welche beweisen, dafs Zinn in nicht unbeträchtlichen Mengen in die Conserven übergeht.

Bekanntlich ist durch §. 1 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben, vom 5. Juli 1887 der Zusatz von Kupfer zu Gemüseconserven, um diesen die gefällige Grünfärbung zu geben, verboten. Die Ansicht, dafs die in „gekupferten“ Gemüsen sich zumeist findenden kleinen Mengen Kupfer für den menschlichen Organismus nicht so gefährlich sind, wie man früher allgemein annahm, hat sich in neuerer Zeit immer mehr und mehr verbreitet. Im Berichtsjahre hat nun J. Brandl[8]) eine eingehende Studie über die Wirkung, Aufnahme und Ausscheidung des Kupfers veröffentlicht, aus der hervorgeht, dafs die geringen Mengen Kupfer, wie sie in Gemüseconserven vorkommen, Gefahren für die menschliche Gesundheit nicht mit sich bringen. Diese Arbeit bildet die Unterlage für einen Erlafs des preufsischen Cultusministers, in welchem mitgetheilt wird, dafs eine Aenderung des §. 1 des obengenannten Gesetzes seitens des Reichskanzlers in Aussicht genommen sei, und es als erwünscht bezeichnet wird, dafs inzwischen ein allzu scharfes Vorgehen bei der Entdeckung kupferhaltiger Gemüseconserven vermieden werde.

Unter dem 11. Juni 1896 ist eine Anweisung zur Untersuchung des Weines vom Bundesrath festgesetzt, wozu derselbe durch §. 12 des Reichsgesetzes vom 20. April 1892 ermächtigt war.

---

[1]) Ann. de Pharm. 1896. — [2]) Les nouveaux remèdes 1896. — [3]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, S. 291. — [4]) Pharm. Centralh. 1896, S. 699. — [5]) Ibid. 1896, S. 248. — [6]) Jahresbericht d. chem. Untersuchungsamtes Breslau 1894/95. — [7]) Apoth.-Ztg. 1896, S. 584. — [8]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 13, Heft 1 (1896).

Derselben haben sich in Zukunft Nahrungsmittelchemiker und Apotheker — bei Prüfung der arzneilich verwendeten Weine — zu bedienen.

Ueber die Malzweine oder Maltonweine sprach sich Möfslinger[1]) auf der Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie anerkennend aus, worauf die Versammlung eine Resolution folgenden Inhaltes annahm:

„Die sogenannten Maltonweine sind aus Malzwürze mit Zusatz von Rohrzucker durch zuerst sauere und darauf folgende eigenartige alkoholische Gährung hergestellte Getränke. Der Verkehr mit Maltonwein erscheint unbedenklich, sofern den Consumenten völlige Klarheit über die Abstammung derselben zu Theil wird.“

E. List[2]) sprach sich in ähnlicher Weise über die Malzweine wie Möfslinger aus; er bezeichnete dieselben als höchst beachtenswerthe Producte, welche nach ihrer Reinheit und ihren wirksamen Bestandtheilen weit über den gröfsten Theil unserer süfsen Südweine hinausragen, welche letzteren einen Theil ihres Alkohols in Form von Sprit zugesetzt erhalten haben, und von denen eine grofse Gruppe gar keine oder nur Spuren von Weinsäure erhält, wohl aber Sulfate.

M. T. Lecco[3]) macht vorläufige Mittheilungen über das Vorkommen von Jod in Wasser, welches er mittelst salpetriger Säure und Schwefelkohlenstoff in Trinkwässern der Stadt Belgrad feststellen konnte. Die Grundwasserversorgung mit besonderer Berücksichtigung der Enteisenung war ein Gegenstand der Verhandlung auf der 21. Versammlung des Deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege; mit der Enteisenung von Grundwasser liegen weiterhin noch Untersuchungen von Lübbert[4]) und Dunbar[5]) vor.

Auf eine Lücke in dem Gesetz vom 25. Juni 1887, betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, machte A. Schneider[6]) aufmerksam. Nach diesem Gesetz ist die Herstellung von Geschirren für Efs- und Trinkzwecke aus Zink nicht verboten, obgleich solche Geschirre leicht an saure Getränke und Speisen Zink abgeben und Zinksalze als gesundheitsschädlich anzusehen sind. Emmerling[7]) prüfte die Frage, ob die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten auf einen mechanischen Verstäubungsprocefs oder, wie auch angenommen wird, auf die Thätigkeit von Mikroorganismen in Folge Erzeugung von Arsenwasserstoff zurückzuführen ist, und fand, dafs die Vergiftungserscheinungen auf Verstäubung des Giftes beruhen. Auf der Versammlung des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker wurde die Verwendung

[1]) Forschungsberichte über Nahrungsmittel 1896. — [2]) Chem.-Ztg. 1897, S. 4. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, S. 318. — [4]) Zeitschr. f. Hyg. u. Infectionskrankh. 1896, S. 398. — [5]) Ibid. 1896, S. 140. — [6]) Pharm. Centralh. 1896, S. 389. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, S. 2728.

von Farbstoffen bei der Herstellung von Nahrungs- und Genufsmitteln eingehend berathen und wurden nach einem Berichte von Kreis [1]) folgende Beschlüsse gefafst:

1. *Als Nahrungs- und Genufsmittel, bei deren Herstellung ein künstliches Färben in Betracht kommen könnte, aber grundsätzlich als unzulässig zu erklären ist, sind zu bezeichnen: Fleisch- und Wurstwaaren, Eierteigwaaren, Wein und weinähnliche Getränke, Bier, Sprit- und Holzessige, Kaffee, Thee, Chokolade, Gewürze, Fruchtsäfte und nach Früchten benannte Limonaden.*

2. *Zum Färben von Nahrungs- und Genufsmitteln, bei denen eine künstliche Färbung gestattet ist, dürfen nicht verwandt werden:*
   a) *Farbstoffe, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Kupfer (grüne Gemüseconserven dürfen höchstens 0,1 g Kupfer pro Kilo Conserven enthalten), Chrom, Quecksilber, Zink, Zinn enthalten;*
   b) *Gummigutti;*
   c) *giftige Theerfarbstoffe.*

3. *Von Theerfarbstoffen werden empfohlen: Fuchsin, Säurefuchsin, Echtroth A, Ponceau, Eosin, Erythrosin, Phloxin, Alizarinblau, Anilinblau, Alkaliblau, Indulin, Naphtolgelb S, Echtgelb R, Säuregelb, Orange I, Methylviolett, Malachitgrün.*

Von literarischen Erscheinungen des Jahres 1896 sind zu erwähnen: Die Untersuchung der Nahrungs- und Genufsmittel, sowie einiger Gebrauchsgegenstände von Dr. M. Mansfeld, Wien und Leipzig, Franz Deuticke; Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres von Dr. E. Prior, Leipzig, Joh. Ambr. Barth; Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde von A. Tschirch und O. Oesterle, Lieferung 1 bis 11, Leipzig, Ch. H. Tauchnitz; Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der wichtigsten Nahrungs- und Genufsmittel von H. Beckurts, Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht; Handbuch der Hygiene, herausgegeben von Th. Weyl, I. Bd., 1. Abth.; Wasserversorgung, Wasseruntersuchung und Wasserbeurtheilung, bearbeitet von F. Löffler, G. Oesten und R. Sendtner. Mit Beiträgen von Th. Weyl, Jena, bei G. Fischer.

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Chemie und Pharmacie 1896, S. 369.

Agriculturchemie.

Von

M. Märcker und **W. Naumann.**

Atmosphäre und Wasser.

In den Wässern der Seine und ihrer Hauptzuflüsse, der Yonne, Marne und Oise hat Th. Schlösing[1]) fortlaufende Nitratbestimmungen ausgeführt und die erhaltenen Werthe graphisch in Curven dargestellt, deren Abscissen die Daten der Wasserentnahme, deren Ordinaten die Mengen der Salpetersäure in Milligramm pro Liter Wasser angeben. Die Curven zeigen eine überraschende Gleichmäfsigkeit der Schwankungen des Salpetersäuregehaltes in den vier Flüssen. Nach den Beobachtungen der Wasseringenieure hatten auch alle Wasserläufe des Seinebeckens zu derselben Zeit Hochwasser und Tiefstand, was auf eine Gleichmäfsigkeit des Klimas in dem ganzen Gebiete hinweist und mit der Gleichmäfsigkeit des Salpetersäuregehaltes in Uebereinstimmung ist. Wenn in Folge anhaltenden Regens die Rieselwässer in die Flüsse gelangen, sinkt der Salpetersäuregehalt gewöhnlich, weil das Regenwasser nur die Oberfläche des Bodens abwäscht, die Nitrate des Untergrundes nicht auflöst und nur wenig von diesen Salzen enthält; kommt hingegen eine Periode kalter und trockener Tage, so werden die Flüsse nur von unterirdischen Wässern gespeist und der Salpetergehalt steigt; das Maximum wird erreicht, wenn die Kälte streng und anhaltend gewesen ist, so dafs das Wasser nach seinem Austritt aus der Erde auch von der Vegetation nicht angegriffen werden konnte. Da also der Nitratgehalt eines Flufswassers nirgends gesteigert, wohl aber zu gewissen Zeiten und unter gewissen Umständen heruntergedrückt werden kann, so ist es klar,

---

[1]) Compt. rend. 122, 699 u. 824 (Naturw. Rundsch. 1896, S. 343).

dafs nur nach einer längeren Periode trockenen Frostes das Maximum des Nitratstickstoffs zu erwarten ist und dafs dieses Maximum nichts anderes vorstellt, als den mittleren Nitratgehalt der aus der Tiefe kommenden Quellwässer des Flufsbeckens.

Als Hauptgrund dafür, dafs der Nitratgehalt eines solchen wahren Quellwassers jahraus jahrein fast vollkommen constant ist, mufs Folgendes angesehen werden. Die Bodenwässer vereinigen sich an der Oberfläche einer tief gelegenen undurchlässigen Schicht und da dieselbe naturgemäfs zur Oberfläche des Bodens geneigt sein mufs, schneidet sie eine grofse Anzahl jener Parallelschichten, nimmt also Wässer der verschiedensten Ursprungszeit auf und mischt sie. Je mächtiger die Quelle, je ausgedehnter ihr Gebiet ist, desto gröfser ist auch die Ausdehnung ihrer Grundwasserfläche und eine desto gröfsere Zahl einzelner Wasserschichten müssen sich in ihr vereinigen. Die Folge ist, dafs der Nitratgehalt sich von einem Mittelwerthe nicht weit entfernen kann.

Den Einflufs der Freilandvegetation und Bodenbedeckung auf die Temperatur und Feuchtigkeit der Luft hat Hoppe[1]) durch Versuche zu ermitteln gestrebt. Vergleicht man die Ergebnisse seiner Untersuchungsreihen im Marchfelde mit denen in Mariabrunn, so ergiebt sich, dafs der Unterschied der Feuchtigkeit und Temperatur der Luft über vegetativer und todter Bodendecke von der Gröfse der einflufsübenden Fläche abhängig ist, je gröfser die Fläche, desto reiner, deutlicher und höher vermag sie ihren Einflufs geltend zu machen.

Nach den Analysen von König verweist Elsässer[2]) auf den Werth der Abwässer aus den verschiedenen landwirthschaftlich-technischen Nebengewerben mit der Absicht, die Nutzbarmachung dieser Abwässer durch Berieselung anzuregen. Die Abwässer der Zuckerfabriken enthalten z. B. im Mittel für einen mittelgrofsen Betrieb in einem Liter: 21 mg Stickstoff, 15 mg Phosphorsäure, 80 mg Kali und 170 mg Kalk. Zur Verwerthung dieser werthvollen Stoffe empfiehlt sich die Berieselung (speciell für Wiesen), weil dieselben hier in ihrer flüssigen gelösten Form von den Graswurzeln sofort aufgenommen und festgehalten werden. Am geeignetsten für diese Abflufswässer sind solche Wiesen, die nach dem Modus des Terrassenbaues mit horizontalen umwallten Flächen eingerichtet sind, letztere werden abwechselnd mit den Wässern gefüllt; die durch solche Berieselung erzielten Endresultate sind nach langjähriger vielseitiger Erfahrung grofsartig zu nennen. Wo die Berieselung nicht anwendbar ist, müssen die Abwässer ge-

---

[1]) Mittheilungen a. d. forstl. Versuchswesen Oesterreichs, Heft 20 (N. R. 1896, S. 88). — [2]) Oesterr.-Ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie u. Landwirthschaft **24**, 1144 (1895).

reinigt werden. Die besten chemischen Reinigungsmittel sind schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxyd und -oxydul und Kalk. Unglücklicherweise sind diese Mittel einzeln aber zu theuer und somit die Wasserreinigung zu kostspielig. Dagegen weist Geschwind[1]) im „Journal de la Distillerie française“ darauf hin, dafs ein Gemenge dieser Stoffe als Abfallproduct entsteht und billig zu haben ist. Die Betriebe, die aus schwefelkieshaltiger Braunkohle Alaun und Eisenvitriol darstellen, produciren bei der Verarbeitung Abwässer, die sehr concentrirt sind und deren Zusammensetzung sie aufserordentlich geeignet macht für die Reinigung der Abwässer der Brauerei, Brennerei, Stärkefabrikation u. s. w. In 1000 kg sind enthalten ca. 150 kg schwefelsaure Thonerde, ca. 50 kg schwefelsaures Eisenoxyd und gegen 200 kg schwefelsaures Eisenoxydul. Er schlägt vor, dieses Gemisch durch Regulirungshähne zu vertheilen. Dann läfst man das mit dem Gemisch versetzte Wasser zur besseren Durchmischung tüchtig aufrühren und fügt eine bestimmte Menge Kalkmilch hinzu. Die Fällung geht augenblicklich vor sich. Dann läfst man die Wässer in geeigneten Gruben absetzen, aus denen sie absolut klar und geruchlos abfliefsen.

Boden.

Um den Einflufs der Pflanzendecken auf den Kohlensäuregehalt der Bodenluft zu studiren, stellte Wollny[2]) eine Reihe von Versuchen mit Lysimetern an, in denen gleiche Bodenarten, gleich behandelt, eingefüllt und entweder mit Fichten, Birken oder Gras bepflanzt oder nackt beobachtet wurden; in einer Reihe blieb der mit Fichten bestandene Boden ohne Streudecke, in einer anderen wurde ihm die Streudecke gelassen; der brach liegende Boden war theils gedüngt, theils ungedüngt. Aus dem Erdreich wurden während der Sommermonate in den Jahren 1889 bis 1891 regelmäfsig zwei Liter Bodenluft durch Aspiration entnommen, deren Kohlensäuregehalt bestimmt wurde. Es stellte sich dabei heraus, dafs der mit Pflanzen bewachsene Boden unter sonst gleichen Verhältnissen einen höheren Gehalt an freier Kohlensäure besafs, als der nackte; dafs das Verhalten das umgekehrte war, wenn das nackte Land mit Stalldünger bedüngt war; dafs die Bodenluft in dem mit Gras besetzten und dann in dem mit Birken bestandenen Boden reicher an Kohlensäure war, als in dem mit Fichten bestockten, und dafs der Fichtenboden ohne Streudecke gröfsere Mengen von Kohlen-

[1]) Wochenschr. f. Brauerei, 1896, S. 470. — [2]) Forsch. auf dem Gebiete der Agriculturphysik XIX., 151 (N. R. 1896, No. 96).

säure enthielt, als der mit einer Streudecke. Dieses Ergebniſs muſste besonders auffallen wegen des Widerspruches mit den älteren Erfahrungen, deshalb wurde die chemische Zusammensetzung der Böden festgestellt. Die gefundenen Zahlenwerthe zeigten deutlich, daſs der mit lebenden Pflanzen bestandene Boden beträchtlich gröſsere Mengen von Kohlenstoff und Stickstoff enthielt, als der nackte; daſs unter den mit einer Vegetation versehenen Böden der mit Gras, sowie der mit Fichten bestandene und mit einer Streuschicht bedeckte Boden sich durch einen höheren Gehalt an den angegebenen Bestandtheilen auszeichneten im Vergleich zu jenen Böden, welche mit Birken und Fichten (ohne Streudecke) bestockt waren, und daſs der Boden unter den Pflanzendecken an Kohlenstoff relativ in höherem Maſse bereichert worden war, als an Stickstoff. Auf die Ertragsverhältnisse und das Productionsvermögen des Bodens übten die hier erörterten Einflüsse der Pflanzendecken eine nachweisbare förderliche Wirkung aus; die Erträge von Böden, welche vor den Ackerculturen längere Zeit mit Waldbäumen bestockt waren, waren nicht unbeträchtlich gröſser, und der Fichtenboden mit Streudecke war durch höhere Fruchtbarkeit ausgezeichnet, als der ohne Streudecke und der Birkenboden.

Dehérain[1]) fand, daſs bebaute Vegetationskästen in trockenen Jahren keinen Tropfen Drainwasser ablaufen lieſsen, dagegen unbebaute eine Menge Wasser mit einem durchschnittlichen Gehalte an Nitratstickstoff durchsickern lieſsen, welcher unseren anspruchsvollsten Culturgewächsen genügt hätte. Der bebaute Boden scheint bei Weitem nicht so viel Nitrate bilden zu können, als der brach liegende; die wahrscheinlichste Ursache ist der gröſsere Wasserreichthum der brach liegenden Felder, als der mit Pflanzen bestandenen, welchen die Blätter eine enorme Menge Wasser durch Verdunstung entziehen. Die Feuchtigkeit ist ja eine der wesentlichsten Bedingungen für die Nitrification, und man kann daher wohl begreifen, daſs der Landwirth zur Brache seine Zuflucht nehmen muſste, als ihm noch nicht so groſse Mengen Stallmist zur Verfügung standen, und der Gebrauch des Chilisalpeters unbekannt war. Zwar ist für den brach liegenden Acker die Gefahr der Versickerung der Nitrate besonders groſs, indessen laufen die Drainwässer im Sommer fast gar nicht, und im Herbst hat das aufgehende Getreide in dem feuchten Boden schon Wurzel gefaſst und ist im Stande, die Nitrate aufzunehmen.

Ueber die Cultivirung der Pontinischen Sümpfe giebt Tacke[2]) eine interessante Schilderung. Die Pontinische Ebene,

[1]) Compt. rend. 122, 821 (1896). — [1]) Mittheil. z. Förd. d. Moorcultur im Deutschen Reiche 1896, S. 105.

eine Fläche von ca. 77000 ha einst vor Jahrtausenden fruchtbaren Landes mit blühenden Städten und einer gesunden Bevölkerung, wenige Meilen von Rom, ist seit Jahrhunderten Moorboden und Sumpf, auf dem die Malaria haust. In den letzten Jahrhunderten sind wiederholt Trockenlegungsarbeiten in Angriff genommen worden, die aber bis heute nur mangelhafte Erfolge hatten. Einem preufsischen Officier, von Donat, gebührt das Verdienst, mit greifbaren praktischen Vorschlägen diese Frage wieder ihrer Lösung näher geführt zu haben. Das Wesentliche daran ist eine Wasserableitung von den benachbarten Volskerbergen direct ins Meer, also die Verhinderung des Eindringens von Wasser in die Sümpfe, während alle früheren Arbeiten seit Sixtus V (1585) eine Durchführung des Wassers durch die Sümpfe versuchten. Die alten Wasserabzugscanäle, welche durch die Pontinische Ebene führen, sollen zur Entwässerung fernerhin benutzt, aber von den Wasserabläufen der Berge vollständig getrennt werden. Durchschnittsproben des dortigen Moorbodens ergaben untersucht, einen grofsen Reichthum an Pflanzennährstoffen.

Ueber die Erschöpfung eines ursprünglich sehr nährstoffreichen Bodens, der Oldenburger Marscherden, durch lange andauernden Raubbau berichtet Märcker[1]). Eine Abnahme des Stickstoffgehaltes ist nicht eingetreten weil man durch eine zweckmäfsige Einhaltung des Anbaues von Stickstoffsammlern den Stickstoffzustand auf der ursprünglichen Höhe zu erhalten versteht. Ebenso ist eine Verminderung des in Salzsäure löslichen Antheils des Kalis nicht eingetreten, weil der Boden eine aufserordentlich grofse Reserve von salzsäureunlöslichem Kali besitzt, aus welchem alljährlich durch die Verwitterung gerade ebensoviel Kali in Salzsäure löslich wird, als dem Boden durch den Raubbau entzogen wird. Dagegen findet eine schrittweise Verarmung an Phosphorsäure mit zunehmendem Alter der Groden statt. Sehr stark wird der Kalkvorrath des Bodens in Anspruch genommen theils durch die Entnahme seitens der Pflanzen, noch mehr aber wohl dadurch, dafs ein Auswaschen des fein vertheilten kohlensauren Kalkes und eine Fortführung durch die Untergrundsfeuchtigkeit stattfindet.

Bei Vegetationsversuchen, die unter Benutzung sterilisirten Bodens in Tharandt angestellt wurden, waren verschiedene Beobachtungen gemacht worden, die auf eine Veränderung des Bodens durch das Sterilisiren hindeuteten. Die von Richter[2]) daraufhin vorgenommenen Untersuchungen, bei denen eine magere Gartenerde von mittleren Humusgehalt zur Verwendung kam, ergaben Folgendes. Während der Gesammtstickstoffgehalt unverändert

---

[1]) Jahrbuch d. agric.-chem. Versuchsst. Halle B. 1895, S. 79. — [2]) Die landwirthsch. Versuchsst. 47, 269 durch Naturw. Rundsch. 1896, S. 645.

blieb, wurde ein Theil der Stickstoffsubstanz durch das Sterilisiren in leicht lösliche Form übergeführt. Diese Aufschliefsung war besonders weit vorgeschritten in dem Falle, wo der Erde vor dem Sterilisiren Wasser zugesetzt worden war. In einem Theile der zersetzten Stickstoffsubstanz schien sich der Stickstoff in sehr labilem Zustande zu befinden und die Neigung zu haben, sich als Gas zu verflüchtigen. Die ermittelten Zahlen lehren auch, dafs die Gesammtmenge der in kaltem Wasser löslichen Stoffe sich bei der Sterilisirung fast verdoppelte, während der darin enthaltene Antheil an organischer Substanz nahezu auf das Dreifache stieg. Diese Thatsachen geben die Erklärung für das üppigere Gedeihen von Pflanzen in sterilisirter Erde. Eine in Tharandt beobachtete eigenthümliche Verfärbung der jüngeren Blätter von Senf- und Haferpflanzen, die in sterilisirten Töpfen wuchsen, wird nach der Annahme Richter's wahrscheinlich durch die zersetzten Humusstoffe hervorgerufen, deren anfänglich zu concentrirte Lösung die Wurzeln zu schädigen scheint.

Düngung.

In seiner Abhandlung „Ist es unter den jetzigen Verhältnissen gerathen, die Anwendung der künstlichen Düngemittel, im Besonderen der Kalisalze und des Kalkes, einzuschränken?“ sagt Märcker[1]): „Es würde für die Production im höchsten Grade schädlich sein, wollte man die Anwendung von Kalk und Mergel auch bei den jetzt herrschenden niedrigen Preisen unterlassen oder auch nur einschränken.“ Zur Begründung dieses Satzes bemerkt er, dafs die Anwendung von Kalk bisher bei Weitem noch nicht in dem Mafse betrieben ist, wie es die Rücksicht auf die Höhe und auf die Verbilligung der Production erfordert. Einem kalkarmen Boden seien unverzüglich die nöthigen Kalkmengen zuzuführen. Dieses ist um so nothwendiger, als der Landwirth durch die Mergelung und Kalkung in der Lage ist, sichere Ernten von stickstoffsammelnden Leguminosen zu machen, das Wachsthum mancher werthvollen Leguminosenart in seinen Böden zu erzwingen und damit den Stickstoffvorrath in ungeahnter Weise zu vermehren. Sehr entschieden spricht Märcker sich auch gegen eine Einschränkung der Kalidüngung aus. Abgesehen davon, dafs das Kalibedürfnifs unserer Culturpflanzen ein relativ hohes ist, trägt die Anwendung der Kalisalze noch in anderer Hinsicht zur Verbilligung der Productionskosten bei. Eine Einschränkung der Phosphorsäuredüngung unter ein bestimmtes Mafs empfiehlt er nur da, wo seit Jahren eine Phosphorsäureverschwendung getrieben worden ist.

[1]) Mitth. d. deutschen Landwirthsch. Gesellschaft 1895, S. 181.

Eine Verminderung der Stickstoffgaben hält er auch für bessere Böden nicht für vortheilhaft, leichten Bodenarten sei durch Vermehrung des Anbaues stickstoffsammelnder Gewächse, theils als Hauptfrüchte, theils im Zwischenfruchtbau, Stickstoff zuzuführen.

Durch Düngungsversuche hat Tacke[1]) constatirt, dafs Aetzkalk in einer Menge, von der man hätte annehmen können, dafs sie leicht eine Schädigung der Knöllchenbacterien hätte hervorrufen können, die Entwickelung derselben wie derjenigen der ganzen Pflanze erheblich fördert. Betreffs der Hauptfrage, ob bei den Versuchen auf Sandboden durch die Zufuhr von Aetzkalk in einer Stärke von ca. 3000 kg pro ha eine Schädigung der Knöllchenbacterien verursacht worden ist, haben die Versuche ein verneinendes Ergebnifs geliefert. Eine schädigende Wirkung ist weder bei den Gefäfsen mit Sand noch bei denen mit Moorboden beobachtet worden.

Kainit, Gyps, Superphosphat und Superphosphatgyps sind nach Wagner[2]) keine wirksamen Conservirungsmittel für Stalldünger, denn sämmtliche Mittel binden das aus dem Harn entstandene Ammoniak in durchaus unbefriedigender Weise. Durch Zusatz von Schwefelsäure wie auch durch Beigabe von Aetzkalk zu dem Dünger werden wohl die die Ammoniakgährung hervorrufenden Bacterien getödtet, doch stellen sich der Anwendung beider Mittel in der Praxis so viel Schwierigkeiten entgegen, dafs auch sie zur Conservirung des Stalldüngers zur Zeit nicht genügen. Er stellt ein Verfahren in Aussicht, dessen Anwendung sich noch billiger als das Kalkverfahren stellen würde und dessen Erfolg recht befriedigend zu sein verspricht, macht aber keine weiteren Angaben über dieses neue Verfahren. Genau zu dem entgegengesetzten Ergebnisse kommt Holdefleifs[3]). Er fand, dafs Superphosphatgyps, welcher reich an wasserlöslicher Phosphorsäure ist, namentlich aber erhebliche Mengen an freier Phosphorsäure enthält, die Zersetzung des Stallmistes erheblich einschränken und Stickstoffverluste vollständig verhindern wird, und dafs es bei Zusatz von Kalisalzen gar nicht oder fast gar nicht zur Entstehung von Ammoniak kommt und es also der Absorption des Ammoniaks kaum bedarf.

Nach früheren Versuchen von Pitsch[4]) war die Salpeterdüngung bezüglich ihres Erfolges der Ammoniakdüngung bei allen Versuchspflanzen überlegen mit Ausnahme des Winterweizens. Zur Erklärung dieses Ausnahmefalles diente ein Versuch, den Pitsch und van Haarst[5]) mit Sommerweizen anstellten. In

---

[1]) Mitth. d. Vereins z. Förd. d. Moorcultur im Deutschen Reiche, Nr. 22, 389. — [2]) Der Landwirth 32, Nr. 27. — [3]) Ibid. 1896, Nr. 30. — [4]) Landw. Versuchsst. 1893, S. 42. — [5]) Landw. Versuchsst. 1896, 46.

Uebereinstimmung mit allen übrigen Versuchen wurde constatirt, dafs der Salpeter auch für Weizen ein vortheilhafterer Nährstoff ist, als schwefelsaures Ammoniak; eine stärkere Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak hatte sogar eine Depression im Ernteertrag hervorgerufen.

Thierproduction.

(Ernährung des Thieres.)

Nach Voit's[1]) Untersuchungen übt auf die Eiweifszersetzung kein anderes Moment so grofsen Einflufs aus, als die Masse der Organe; an zweiter Stelle ist für den Stoffumsatz die Arbeitsleistung der Muskeln mafsgebend, und zwar ist vor Allem die Gröfse der Zersetzung des Fettes oder der stickstofffreien Stoffe durch sie bedingt, während sie den Eiweifsgehalt nicht unmittelbar beeinflufst. Zur Erhaltung des Stoffbestandes ist nicht für alle Menschen eine gleiche Menge Eiweifs und stickstofffreie Stoffe nöthig, sondern je nach der Beschaffenheit des Individuums und seiner Arbeitsleistung ist sie sehr verschieden. Bei dem gleichen Organismus findet bei gleicher Arbeitsleistung auch die gleiche Zersetzung statt, in der Kälte wie in der Wärme; in den Tropen wird nur dann weniger stickstofffreie Substanz zerstört, als in der Nahrung nöthig ist, wenn die Arbeit geringer ist. Nicht Kälte und Wärme bedingen den verschiedenen Erfolg, sondern die Gröfse der Arbeit ist das Bestimmende. Zu genau denselben Resultaten kommen Zuntz, Frentzel und Loeb[2]), welche Versuche „über die Bedeutung der verschiedenen Nährstoffe als Erzeuger der Muskelkraft“ mit einem Hunde anstellten.

Nach Untersuchungen von Billings, Mitchell und Bergey[3]) läfst sich nicht beweisen, dafs in der von gesunden Menschen und Thieren ausgeathmeten Luft aufser der Kohlensäure irgend ein besonderes Gift enthalten sei. Immerhin sind die Schlufsfolgerungen aus derartigen Versuchen (Thierversuchen) nur bis zu einem gewissen Grade auf Menschen anwendbar, denn sie zwingen nicht zu der Annahme, dafs auch ein Mensch tagelang ohne Nachtheil eine Luft athmen könne, die 2 pro Mille Kohlensäure und Verunreinigungen organischer Art enthält. Andererseits ist die schlimme Wirkung mangelhafter Ventilation auf die Gesundheit der Menschen noch näher zu erklären. Das Uebelbefinden, das den Menschen in überfüllten, schlecht ventilirten Räumen befällt, hat zwei grofse Ursachen: zu hohe Temperatur, unangenehme Gerüche. Letztere

[1]) Archiv f. Anthropologie 1895 durch Naturw. Rundschau 1895, S. 341. — [2]) Centralbl. med. Wissenschaft 1895, S. 498. — [3]) American Journ. of Science 1896, Nr. 22, p. 154.

stammen von flüchtigen Zersetzungsproducten, wozu Unreinigkeiten und Mängel in den Athmungs- und Verdauungswegen des Menschen genügende Ursachen bieten und von den flüchtigen Fettsäuren, die auch von der menschlichen Haut und den mit den Ausscheidungen in Berührung gekommenen Kleidern ausgehen. Die Rolle, die der Geruch des Menschen in dessen Wohlbefinden spielt, ist gröfser als man denkt, wenn auch nicht einer genauen Bestimmung zugänglich. Die Grundregeln einer zweckmäfsigen Ventilation bleiben die, dafs Staub jeder Art zu entfernen ist, Temperatur und Feuchtigkeit regulirt werden müssen und Ursachen zur Verbreitung giftiger Gase zu beseitigen sind. Die Angaben von Pettenkofer und de Chaumont, nach denen die Luftzufuhr in Wohnräumen zu regeln ist, bleiben zu Recht bestehen.

Aus einem 90 Tage lang geführten Fütterungsversuche mit Kühen berechnet Collier[1]), dafs das Fett in dem Futter der Thiere hingereicht hat, um alles Fett in der Milch zu liefern. Ebenso sieht Lehmann[2]) den Grund einer von ihm beobachteten Milchfettzunahme bei einem Fütterungsversuche nur in der Wirkung des im Futter gereichten Fettes und nicht des Proteïns. Zur weiteren Klarlegung der Frage verwandte er bei einem folgenden Fütterungsversuche das fettreiche Futtermittel Copra, das Rohmaterial der Cocoskuchen. Der Mehrgewinn von Butter durch Copra im Vergleich zu Cocoskuchen oder Palmkuchen erklärte er sich einfach durch einen Uebertritt des Fettes aus dem Futter in die Milch. Allerdings erscheint ihm eine Verallgemeinerung dieser Annahme auf alle fetthaltigen Futtermittel ohne Weiteres nicht angängig und er zieht für die Praxis zunächst nur die bereits bekannte Folgerung, dafs man an Milchkühe thunlichst Cocoskuchen, oder die augenblicklich billigeren Palmkuchen (mindestens 3 Pfund) füttern soll. In exacter Weise ist obiger Uebergang neuerdings durch Klien und Heinrich erwiesen worden. Sie haben gefunden, dafs die Eigenschaften des im Futter enthaltenen Fettes sich auch dem Butterfett mittheilen, und schliefsen daraus, dafs die Fette der Nahrung direct in die Milch übergehen. Andere Versuchsansteller, wie Juretschke, Beck und Villon, Wood und Wing, haben dagegen keinen Zusammenhang zwischen der Beschaffenheit des Futterfettes und des Milchfettes constatiren können, in Folge dessen hält Knierim[3]) nach wie vor an der Ansicht fest, dafs das Eiweifs der Nahrung das Material für das Milchfett liefert.

Ueber Schlachtversuche mit Mastochsen berichtet Martiny[4]). Die Versuche sollten über die Unterschiede aufklären, die etwa

---

[1]) Experimentstation Record 6, 1011. — [2]) Vortrag. Deutsche Landwirthschaftszeitung [1] 1, 1896. — [3]) Vortrag. Balt. Wochenschr. f. Landwirtsch. 1896, Nr. 6. — [4]) D. Landwirth 1896, Nr. 18.

in Bezug auf das Schlachtergebnifs zwischen verschiedenen Rassen (Höhen- und Niederungsrassen, Shorthorns) bestehen. Das Resultat war: Ein den Rassen eigenthümlicher Unterschied in den Schlachtergebnissen konnte so gut wie nicht festgestellt werden, es giebt also gleichviel befriedigende und gleichviel wenig befriedigende Schlachtthiere, bei anscheinend gleichem Mastzustande, in allen drei Rassen.

Von den zu obigen Schlachtversuchen ausgewählten, gut gemästeten und anscheinend gesunden Thieren hatten sich 15 Proc. als tuberculös erwiesen; derselbe Procentsatz fand sich, wie Bollinger[1]) mittheilt, bei den im Schlachthofe von Berlin 1891/92 geschlachteten 21000 Rindern, gewifs ein bedenkliches Zeichen!

Lehmann hat beobachtet, dafs die Krankheit unter den Bullen (Vaterthieren) wesentlich geringer verbreitet ist, je nach der Zeit, während der sie zur Fortpflanzung gedient haben. Viel bedeutender ist der Verlust an Vieh überhaupt und an geniefsbarem Fleische bei den weiblichen Thieren, die längere oder kürzere Zeit zur Zucht und bei sehr intensiver Fütterung noch nebenbei zur Milchgewinnung benutzt worden sind. Die Impfung mit Tuberculin erscheint ihm nicht sicher genug, während Kreifs volles Gewicht darauf legt und dem entsprechende Mafsregeln verlangt.

Pflanzenproduction.

(Ernährung der Pflanze.)

Bodenanalysen mit Hülfe der Pflanzen hat Lechartier[2]) ausgeführt. Er analysirte Luzerneproben, welche einestheils einem guten, mit allen Nährstoffen versehenen Boden entstammten, und anderntheils auf einer Parcelle gewachsen waren, welche keine Düngung erhalten hatte. Die Pflanzenanalyse ergab, dafs sowohl die normalen als auch die hungernden Pflanzen genau dieselbe Zusammensetzung besafsen bis auf ihren Gehalt an Kali, der bei den ersteren 1,5 Proc., bei den letzteren nur 0,7 Proc. betrug. Der Kalimangel im Boden, die Ursache für das Zurückgehen der Erträge liefs sich also durch die Analyse der Luzernepflanzen recht gut feststellen[3]).

Die Frage, ob die Stickstoffernährung der Culturpflanzen nur mittelst chemisch gebundenen Stickstoffs erfolgen kann, oder ob die Pflanzen auch im Stande seien, den freien Stickstoff der atmosphärischen Luft durch Blätter oder Wurzeln aufzunehmen und zu assimiliren, ist schon sehr alt. Saussure sprach auf Grund seiner

---

[1]) Fühling's Landwirthsch. Zeitung 1896, S. 258. — [2]) Compt. rend. 121, 866 (1895). — [3]) Jahrb. d. Chem. Jahrg. V, S. 280.

1804 ausgeführten Vegetationsversuche die Ansicht aus, dafs nur der im Culturboden enthaltene Stickstoff den Pflanzen zu Gute käme; ihm gegenüber behauptete Igenhous, dafs alle Pflanzen merkliche Mengen freien Stickstoffgases in einigen Stunden aufnehmen und assimiliren könnten. Boussingault stellte nach anfangs schwankenden Resultaten schliefslich den Satz auf: „Die Pflanzen können den atmosphärischen Stickstoff nicht assimiliren.“ George Ville dagegen zog aus seinen Versuchen den Schlufs, dafs die Pflanzen den freien atmosphärischen Stickstoff aufzunehmen vermöchten. Nachdem später noch mehrere Forscher gleiches Material zu dieser Frage geliefert hatten, fand schliefslich der Satz: „Die Stickstoffernährung der Pflanzen kann nur durch Stickstoffverbindungen erfolgen, nicht durch den freien atmosphärischen Stickstoff“ fast allgemeine Zustimmung. Zwanzig Jahre ruhte die Frage. Da stellte sie Schulz-Lupitz wieder in den Vordergrund des Interesses. In seiner Schrift über die „Kalidüngung auf leichtem Boden“ stellte er die Behauptung auf, dafs man die Culturpflanzen in „Stickstofffresser“ und „Stickstoffsammler“ theilen könne. Seine Lehre, welche aus den Ergebnissen seiner praktischen Erfahrung resultirte, fand später durch Wagner's Arbeiten und Hellriegel's exacte Forschungen ihre Bestätigung. Hellriegel's Lehren, welche von anderen Forschern bestätigt und erweitert wurden, bilden die Grundlagen für ein zielbewufstes und rationelles „Gründüngungsverfahren.“ Die directe Einführung des atmosphärischen Stickstoffs in den Boden. Die Nichtleguminosen, die Halmgewächse, Kartoffeln, Rüben u. s. w. düngte man nun indirect mit atmosphärischem Stickstoff, indem man zwischen zwei Hauptfrüchten eine Herbstcultur von Leguminosen (Erbsen, Wicken, Klee, Seradella, Lupinen u. s. w.) einschob und die dabei gewonnene, mit atmosphärischem Stickstoff ernährte Grünsubstanz im Spätherbst in den Boden pflügte. Im Gegensatz zu diesen Ansichten glaubte Frank 1888 den Nachweis geliefert zu haben, dafs das Protoplasma aller grünen Pflanzen freien Stickstoff assimiliren könne und Liebscher[1]) stellte 1892 folgende Behauptung auf: „Nicht nur Hülsenfrüchte und Kleearten, sondern auch Hafer und Senf besitzen die Fähigkeit, freien atmosphärischen Stickstoff zu fixiren.“ Diese Ansicht wurde von P. Wagner[2]) bekämpft und Liebscher stellte im Verlaufe des sich entwickelnden Streites einige Sätze auf, denen Petermann auf Grund seiner Versuche zustimmt. So sind also gegenwärtig die Ansichten über die Stickstoffernährung der Pflanzen noch getheilt. Aeby[3]) will nun einen Beitrag zur Lösung dieser wich-

[1]) Deutsch. landw. Presse 1892, Nr. 104. — [2]) Ibid. 1893, Nr. 87—91. — [3]) Die landw. Versuchsst. 1896, S. 409 durch Centralbl. f. d. Zuckerindustr. d. Welt.

tigen Frage liefern und stellte sich folgende Frage: „Sind Verhältnisse nachweisbar, unter welchen nicht nur bei der Cultur von Leguminosen (hier speciell Erbsen), sondern auch bei der Cultur von Nichtleguminosen (hier speciell weifser Senf) ein Stickstoffgewinn entsteht?“ Nach den Ergebnissen seiner Versuche glaubt sich Aeby zu folgendem Schlufs berechtigt: „Die Erbsencultur bringt Stickstoffgewinn; bei der Senfcultur dagegen geht die Stickstoffbilanz auf in Null.“ Durch diese Versuche ist der generelle Unterschied zwischen der Stickstoffernährung der Erbsen und der Senfpflanzen erwiesen, die Erbse vermag mit Hülfe von Knöllchenbacterien Stickstoff aus der Luft aufzunehmen, der Senf nicht. Mit Liebscher's Behauptung, dafs auch der Senf unter Mitwirkung von Bodenbacterien atmosphärischen Stickstoff binde, unter Umständen sogar mehr als die Erbsen sammeln könne, stehen Aeby's Ergebnisse im Widerspruch. Auch nach Pfeiffer und Francke[1]), Nobbe und Hiltner[2]) gehört der weifse Senf nicht zu denjenigen Pflanzen, welche den elementaren Stickstoff der Luft zu verwerthen vermögen.

---

[1]) Landw. Versuchsst. 46, 117. — [2]) Ibid. 45 155.

Metallurgie.

Von

E. F. Dürre.

In der Entwickelung der Metallurgie hat sich im vergangenen Jahre gegen das vorhergehende nicht viel geändert. Die im vorjährigen Bericht gekennzeichnete Preisbesserung hat durchschnittlich angehalten und es ist eine ganze Reihe von Betrieben erweitert und ausgedehnt worden, neben denen auch noch neue in nicht unerheblicher Anzahl besonders im Bereich des Eisenhüttenwesens entstanden sind.

Auch das über die Einführung und Ausbildung neuer Fabrikations- und Herstellungswege Bemerkte trifft für das abgelaufene Jahr zu und haben manche Neuerungen sich zu befestigen und weiter auszubreiten Gelegenheit gehabt, namentlich, was die Ausnutzung der Apparate, die Gewinnung mechanischer Energie, vielfach mit Zuhülfenahme elektrischer Betriebe, die Versorgung mit Rohmaterial u. a. m. anbetrifft.

Die Kämpfe auf socialpolitischem und tarifarischem Gebiete sind weiter fortgesetzt worden und die letzteren haben bei Gelegenheit eines weiter unten zu besprechenden Vortrages über die Versorgung Deutschlands mit Eisenerzen eine neue und interessante Beleuchtung von berufenster Seite, nämlich dem Leiter der Krupp'schen Unternehmung, Geheimen Finanzrath Jencke, erfahren[1]. Auch der dem Hüttenwesen ferner Stehende gewinnt beim Lesen dieser Auseinandersetzungen eine Einsicht in die berechtigten Wünsche der Metallurgie und den schneidenden Gegensatz derselben zu den Leistungen der Eisenbahnverwaltung, deren früherer Leiter in der weiteren Verhandlung geradezu der Unfähigkeit geziehen wurde. Leider erkennt man in den Für- und Widerreden aber auch einen gewissen Zwiespalt der verschiedenen Bezirke hinsichtlich der eisenbahntarifarischen Wünsche und den

---

[1]) Stahl und Eisen 1896, S. 257.

nachtheiligen Einflufs dieser Verhältnisse auf die Eisenbahnverwaltung, die ja ganz natürlich einer solchen hervortretenden Uneinigkeit gegenüber zurückhaltend im Bewilligen weiterer Zugeständnisse zu sein berechtigt erscheint.

Doch sind durch vereinzelte Import- und Exportbewegungen für Rohmaterialien neue Beweise für die Durchführbarkeit gröfserer Reformen im Verkehr gelehrt worden, welche wohl dazu beitragen werden und müssen, unhaltbare und unberechtigte Verhältnisse, namentlich die fiscalische Ausnutzung der nationalen Verkehrsmittel, als welche wohl doch die in den Händen des Staates befindlichen Eisenbahnen und die wenigen Canäle anzusehen sind, nach und nach zu beseitigen.

Die nicht genug zu empfehlende Bildung von Interessenvereinen, in welchen Werks- und Verbandsvertreter als solche neben Ingenieuren und Beamten sitzen und den Verhandlungen auch Vertreter der Verwaltungs- und Verkehrsbehörden gern beiwohnen, hat nach obiger Richtung schon viel erreicht.

Allerdings ist der Wunsch nicht zu unterdrücken, dafs die Kirchthurmsinteressen, wie auch die noch immer nicht völlig ausgerottete Liebhaberei für Ausländisches in Deutschland immer mehr vor dem nationalen Empfinden schwinden, denn wenn die Wissenschaft auch keine Landesgrenzen kennt, so sind dieselben von der Industrie doch zu berücksichtigen.

Literatur.

Das im Vorjahre gerügte Ausbleiben der von Beckert-Duisburg herausgegebenen Berichte über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik ist durch das Anfangs 1896 geschehene Erscheinen des 29. Jahrgangs für 1892 (der neuen Folge 9. Jahrgang) gutgemacht worden [1]).

Durch die andauernde Zunahme des Stoffes aus dem Gebiete des Eisenhüttenwesens und das dadurch angeblich bedingte Anschwellen des Berichtumfanges hat der Herausgeber sich leider veranlafst gefühlt, die seither anhangsweise gegebene Uebersicht über die Fortschritte des Metallhüttenwesens wegfallen zu lassen.

Wenn daran die Hoffnung geknüpft wird, dafs, im Fall hierdurch eine unliebsam empfundene Lücke entstehen sollte, andere berufene Federn sich finden werden u. s. w., so mufs darauf hingewiesen werden, dafs die Berichte durch diesen Fortfall an Lesern jedenfalls einbüfsen werden. Andererseits hätte sich wohl durch Einschränken oder Weglassen der Statistik, — welche 10 Seiten füllt

---

[1]) Leipzig, Arthur Felix, 1896. Das kurze Vorwort ist im December 1895 geschrieben.

und, da sie nur bis 1890 reicht, kein grofses augenblickliches Interesse hat —, sowie durch Weglassen mancher nicht eigentlich hüttenmännischer Dinge, z. B. der Aufbereitungsanlagen und Apparate, S. 71 bis 82 u. a. m., Raum für das Metallhüttenwesen schaffen lassen. Der Abschnitt der Materialien und Hülfsapparate der Eisen- und Stahlerzeugung ist deshalb auf 147 Seiten gewachsen, während der Abschnitt der Roheisenerzeugung nur 77 Seiten, der Abschnitt der Erzeugung des schmiedbaren Eisens 145 Seiten umfafst.

Von gröfseren Werken aus dem Gebiete der Metallurgie ist vor Allem Schnabel's Metallhüttenkunde, II. Band zu erwähnen, welche die Metalle Zink, Cadmium, Quecksilber, Wismuth, Zinn, Antimon, Arsen, Nickel, Kobalt, Platin und Aluminium umfafst und das grofse wichtige Werk abschliefst[1]).

Ein in gewissem Sinne das gesammte Hüttenwesen umfassendes, wenn auch nur übersichtlich und in grofsen Zügen gearbeitetes Buch mag hier angeführt werden: Ziele und Grenzen der Elektrometallurgie von Professor Dr. E. F. Dürre in Aachen[2]). Im Gegensatz zu den eigentlichen Hand- oder Lehrbüchern der Elektrometallurgie, wie das im vorigen Bericht besprochene Werk von Borchers, hatte sich der Verfasser das Ziel gesteckt, zu untersuchen, wie weit der Ersatz der heutigen Hüttenprocesse durch die ebenfalls heute gekannten elektrischen Methoden (Elektrolyse und elektrische Heizung und Schmelzung) möglich sein könnte. Der Verfasser erläutert bei jedem der alphabetisch geordneten Metalle den jetzigen Stand der besten Darstellungsmethoden und bedient sich dabei des sehr guten und viel zu wenig benutzten Mittels der Stammbäume, welche in colorirter Ausstattung dem Werke beigegeben sind und auch in den zahlreichen Besprechungen Anerkennung gefunden haben.

Ein Werk, welches zwar keinen eigentlich metallurgischen Gegenstand behandelt, darf hier dennoch nicht übergangen werden, seitdem es in hüttenmännischen Zeitschriften ernsteste Beachtung gefunden[3]). Es ist des bekannten Oberforstmeisters Dr. B. Borggreve's Schrift: Waldschäden im oberschlesischen Industriebezirk nach ihrer Entstehung durch Hüttenrauch, Insectenfrafs etc. Eine Rechtfertigung der Industrie gegen folgenschwere falsche Anschuldigungen.

Die Schrift ist ein ausführliches Gutachten in einer Klagesache der von Tiele-Winkler'schen Verwaltung zu Kattowitz gegen eine gröfsere Anzahl von oberschlesischen Berg- und Hüttenwerksbesitzern wegen Zuwachsschädigung des Forstreviers Myslowitz durch Rauch.

---

[1]) Berlin, Julius Springer, 1896. — [2]) Leipzig, Oscar Leiner, 1896. — [3]) Stahl und Eisen 1896, S. 121.

Es ist hinlänglich bekannt, dafs in den meisten Hütten- und Fabrikrevieren diese Processe eine sehr bedeutende Rolle spielen und viel Mühe und Zeit kosten, abgesehen von der Höhe der gerichtsseitig als berechtigt erkannten Entschädigungsansprüche, die in einzelnen Fällen auf viele Tausende sich bemessen.

In diesen Processen, welche besonders in der Umgebung der Metallhütten, der chemischen Fabriken und einiger wenigen anderen Etablissements angestrengt werden, sind bereits zahlreiche Sachverständige chemischer, metallurgischer, forstlich- agronomischer und thierärztlicher Richtung zur Aeufserung gelangt und meist sind die industriellen Anstalten trotz heftiger Gegenwehr zur Entschädigung angehalten, d. h. verurtheilt worden.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf Boden, Aufwuchs, pflanzliche und selbst thierische Theile und verfolgten wohl vorwiegend die Nachweise der in erster Reihe als Schädiger vermutheten Säuren und Metalloxyde, dann die Feststellung des Rückganges der Erträge, sei es in der pflanzlichen Welt, sei es im Bereich der gezüchteten und benutzten Thierwelt. Wiederholte Begehungen zu allen Jahreszeiten, verbunden mit Wind- und Wetterbeobachtungen, genaue Terrainaufnahmen u. s. w. gaben weiteres Material zur Beurtheilung der oft verwickelten Verhältnisse, die auch noch durch die Form mancher gerichtlichen Beweisbeschlüsse nicht gerade vereinfacht wurden, sondern sich oft noch mehr zu verwirren schienen. Unter den bekannteren Gutachtern, wie Freytag, Schroedter u. A., nimmt nun Borggreve, wie es scheint, einen den der Schädigung bezichtigten Factoren, also den industriellen Anstalten günstigeren Standpunkt ein, was bei einem Forstmann überrascht, vielleicht aber für die oberschlesischen Verhältnisse, auf die sich Borggreve's Gutachten bezieht, Berechtigung hat.

Jedenfalls liegt eine bedeutsame und bei der einschneidenden Wichtigkeit der ganzen Beziehung sehr beachtenswerthe fachmännische Kundgebung vor, welche auch von den Gegnern der Borggreve'schen Ansichten vollste Beachtung gefunden hat und deren Studium allen Gutachtern in solchen Schädigungsprocessen zu empfehlen ist.

Eine literarische Erscheinung ersten Ranges sei hier noch erwähnt, obschon sich dieselbe speciell auf eine einzige Anlage bezieht, doch aber eine Anlage, wie es wenige andere giebt. Sie betrifft die Krupp'sche Gufsstahlfabrik in Essen und ist aus der Feder des bekannten Metallurgen Dr. Friedrich C. G. Müller-Brandenburg. Sie umfafst IV und 170 Seiten grofs 4° und ist aufser mit 6 Heliogravüren nach Gemälden von A. Montan mit zahlreichen Textillustrationen von Felix Schmidt ausgestattet, welche alle interessanten historischen und gegenwärtigen Einzelheiten des

Werkes ausreichend erläutern und kennzeichnen. Die Darstellung ist überall knapp und klar, von origineller Form [1]).

Aehnlich, wenn auch in geringerem Umfange ist die Geschichte der 100 jährigen Gleiwitzer Hütte, in amtlichem Auftrage behandelt worden und gab zur Entstehung einer von R. Seidel verfafsten, etwas recht knappen Monographie Veranlassung, welcher auch eine etwas reichere illustrative Ausstattung zu wünschen gewesen wäre [2]).

Als Monographie eines einzelnen Metalles wird hier noch angeführt: L'or, gites aurifères — Extraction de l'or etc. par H. de la Coux (auf dem Titel ein Goldblättchen, 0,0001 mm nach Angabe stark), welches auf 325 Seiten die ganze Geschichte der Goldgewinnung und Untersuchung leider ohne jede Illustration oder Karte behandelt. Den sonstigen Erscheinungen auf dem Boden der Goldliteratur steht das Werkchen nach [3]).

Im Herbst des Jahres wurde auch die Schlufslieferung des Werkes: Handbuch des gesammten Eisengiefsereibetriebes unter Berücksichtigung verwandter Zweige von Dr. E. F. Dürre-Aachen herausgegeben und damit ein Werk abgeschlossen, das den Verfasser seit 10 Jahren, neben Anderem allerdings, beschäftigt hat, mit dessen erster Auflage er in die Reihe der technischen Schriftsteller getreten ist [4]). Die Lieferung enthält besonders das Capitel der Formmaschinen, sowie die Vollendungsarbeiten der Giefserei.

Metallurgie des Eisens.

Das im Vorjahre Gesagte gilt auch für dies Jahr. Bei lebhaftem Geschäft treten weniger neue Wege auf, als dafs man der Vertiefung und Verbesserung der bereits betretenen begegnet.

Nur zwei Punkte sind hierbei als gewissermafsen Zukunftssachen hervorgehoben, deren Verfolg vielleicht bestimmt ist, ganz neue Auffassungen und Anwendungen zu zeitigen.

Einmal ist es die bereits früher angebahnte, immer mehr im Wachsen begriffene Ausnutzung selbsterzeugter elektrischer Energie zum Antrieb verschiedener, oft weit aus einander gelegener Hülfsmaschinen, welcher Betrieb sogar bei der Verwendung von Dampfkesseln durch Lohnersparnisse, Wegfall übermäfsiger Dampfverluste durch Condensation in den Leitungen und vereinfachte Dispositionen noch vortheilhaft erscheint, während er bei Benutzung überschüssiger Hochofengase noch viel vortheilhafter ist. Hochofenwerke ohne angeschlossenen Flufseisenbetrieb, doch

[1]) Bespr. in Stahl u. Eisen 1896, S. 541. — [2]) Verlag v. Ernst u. Korn. Vergl. Stahl u. Eisen, S. 701, 747. — [3]) Paris, Bernhard Tigno, ohne Jahr (versandt Ende 1895). — [4]) Leipzig, bei Arthur Felix.

mit in der Nachbarschaft gelegenen Erzzechen vermögen den letzteren die gewonnene elektrische Energie durch Kabel etc. zuzuführen und betreiben die Abbau- oder Gewinnungsmaschinen des Grubenbetriebes einerseits damit, während andererseits der Erztransport nach dem Werke, wo angängig, durch Schmalspurbahnen erfolgen kann, auf welchen Motorwagen verkehren, die ganze Züge schleppen. Bei bestimmten Terrainschwierigkeiten steht ja nichts im Wege, Drahtseilbetriebe ebenfalls elektrisch anzutreiben.

Installationen dieser Art schilderte vor einer Generalversammlung des Vereins der Eisenhüttenleute C. Pfankuch in Köln, auf welchen Vortrag, namentlich aber auf die darauf folgende Discussion verwiesen werden mufs[1]).

Dann tritt neuerdings ein anderer Modus der Ausnutzung überschüssiger Hochofengase auf, der sich noch im Versuchsstadium befindet, aber viel verheifst. Es ist die Benutzung der gereinigten und in Gasmotoren angesammelten Gasüberschüsse zum Antrieb von Gasmaschinen. Bedeutende Eisenwerke, u. a. Hörde und Seraing, befassen sich augenblicklich mit den nöthigen Vorstudien und Versuchen. Man hofft eine bessere Ausnutzung der Hochofengase, als wenn man sie unter Kesseln verbrennt und Maschinen betreibt. Die Zukunft mufs zeigen, ob die gehegten Hoffnungen sich erfüllen, da man es hier doch mit einem ganz anders zusammengesetzten Gase, als das Leuchtgas ist, zu thun hat, dessen mit jedem Jahre durch die zunehmende Intensität des Hochofenbetriebes nothgedrungen zunehmender Staubgehalt die Anwendung in Maschinen aufserordentlich erschwert.

Bezüglich der Ausdehnung und der Verhältnisse der Eisenindustrie sind noch folgende Mittheilungen von allgemeinem Interesse, wobei bemerkt werden mufs, dafs regelmäfsig wiederkehrende, meist sehr statistisch zugeschnittene Nachrichten über hervorragende Bezirke fortgelassen worden sind, da sie sich ja leicht in den Sonderveröffentlichungen aufsuchen lassen.

Deutschlands und Chiles Beziehungen bezüglich der Einfuhr metallurgischer und anderer gewerblicher Erzeugnisse, sowie die Wirkungen der vorjährigen Ausstellung in St. Jago in der genannten Hinsicht, ferner die Betheiligung anderer Länder am chilenischen Import werden hinsichtlich der Aussichten für die Zukunft und der zu erwartenden Tarifänderungen anscheinend nach officiellen Quellen besprochen und daran Betrachtungen über die Steigerungsfähigkeit der gedachten Beziehungen geknüpft[2]).

Die Entwickelung der nordamerikanischen Eisenindustrie wird nach dem Swank'schen Directory, 13. Auflage, ausführlich erörtert und die Leistungsfähigkeit besonders hervorgehoben[3]).

[1]) Stahl u. Eisen 1896, S. 184. — [2]) Ibid., S. 23. — [3]) Ibid., S. 315.

Eisenhüttenmännische Mittheilungen ebendaher werden nach einem Reisebericht von Odelstjerna mitgetheilt, welche Interessantes bieten[1]).

Zur Statistik der deutschen Eisen- und Stahlindustrie giebt eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Jahre 1892 bis 1894 bezw. 1885 bis 1894 reiches Material[2]).

Die Erzeugungsverhältnisse der französischen Eisenhütten werden nach amtlichen Quellen besprochen[3]).

Bezüglich der Frage der Tarifherabsetzung für Erzsendungen auf weitere Entfernungen u. s. w. werden aus den Gesammtsitzungen des Bezirkseisenbahnrathes zu Köln Actenstücke zum Theil polemischer Natur bekannt gemacht, welche die in der Einleitung angedeuteten schwierigen Lage- und Transportverhältnisse vollkommen kennzeichnen, namentlich zwischen dem Minette- und dem Niederrheinisch-Westfälischen Kohlenbezirk[4]).

Von allgemeinem, mehr merkantilem als technischem Interesse, da aufklärende Abbildungen der Apparate und Betriebsvorrichtungen gänzlich fehlen, ist ein die Mannesmannröhrenwerke, ihre Entwickelung und ihre Erzeugnisse behandelnder kurzer Aufsatz von Castner. Derselbe ist sehr discret geschrieben und deutet mehr an, als dafs er auf die geschäftliche Wandlung des ganzen Unternehmens einginge, das ja jetzt in einem ganz anderen Stadium der Organisation und Thätigkeit sich befindet, als anfänglich. Es wird Einem klar, dafs eine nach und nach eingetretene Beschränkung auf erreichbare und namentlich verwerthbare Resultate an die Stelle des Erstrebens universeller Bedeutung des technischen Fabrikationsvorganges treten mufste, wenn die Sache nicht ganz von der Bildfläche verschwinden sollte. Besucht und beschrieben sind die beiden Werke Bous an der Saar und Kommotau, wo der Betrieb des Mannesmannverfahrens sich überhaupt abspielt[5]).

Einen interessanten und ausführlichen Beitrag zur Verbreitung der Eisenindustrie bringt eine Mittheilung von G. Tappe über die von der chinesischen Regierung in Hanyang errichteten Eisen- und Stahlwerke, deren Erbauer der Vicekönig der Hukuangprovinzen, Chang Chi Tung, war und deren Bestandtheile zum Theil von europäischen Werken geliefert wurden. Zahlreiche phototypische Darstellungen erläutern die kurze Beschreibung des Werkes, das in neuerer Zeit wieder einen Aufschwung genommen haben soll[6]).

Die Frage der directen Eisen- und Stahlerzeugung hat wiederum einen Bearbeiter gefunden, trotzdem man sich sagen

[1]) Nach Jernkontorets Ann. Stahl u. Eisen, 1896, S. 351. — [2]) Stahl u. Eisen, S. 31. — [3]) Ibid. S. 384. — [4]) Ibid. S. 25, 71. — [5]) Ibid. S. 102 281, 359. — [6]) Ibid. S. 141.

mufs, dafs bis jetzt noch keines der vorgeschlagenen Systeme Verbreitung gefunden hat und aller Wahrscheinlichkeit nach immer weniger Aussicht hat, mit dem Eisenhochofen in erfolgreichen Wettbewerb zu treten. Carl Otto bespricht die Anwendung einer Verbesserung der Gasfeuerungen durch Einführung einer Verbrennung unter constantem Volumen, d. h. mit der Temperatur wachsendem Druck[1]).

Die ungarische Eisenindustrie fand gelegentlich der Milleniumsausstellung gröfsere Beachtung als sonst wohl und hat sich dieses in mehrfachen Veröffentlichungen kundgegeben, namentlich auf dem Congrefs in Budapest[2]).

Gewissermafsen im Anschlufs daran besprach Herr Schuster auf der Gleiwitzer Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute die neuere Entwickelung der Roheisenindustrie in Oesterreich, nachdem Bremme die oberschlesische Bergbau- und Hüttenindustrie eingehender behandelt hatte. Lürmann schlofs mit einem interessanten Rückblick: Ein Jahrhundert deutschen Koksofenbetriebes[3]).

Ebenfalls in diese Gruppe allgemeiner Mittheilungen gehört ein kurzer Bericht von Wedding über eine Reise des englischen Eisen- und Stahlinstitutes nach Spanien, wobei selbstredend auch verschiedene technische Einzelheiten berührt werden[4]).

Krowarsky-Katharinahütte berichtet analog über das Eisenhüttenwesen auf der altrussischen Gewerbe- und Kunstausstellung in Nishnij Nowgorod[5]).

Auf die Eigenschaften des Eisens und andere allgemeine Gesichtspunkte des Eisenhüttenwesens haben nachstehende Mittheilungen Bezug.

Die steigende Entwickelung der Flufseisenindustrie und die vermehrte Verwendung des Flufseisens als Bau- und Constructionsmaterial, welche schon in den früheren Berichten constatirt werden konnte, verursacht auch, wie seither, eine Weiterführung von verschiedenen Untersuchungen über das Verhalten des Eisens bezüglich seiner Festigkeit unter verschiedenen Beanspruchungen.

M. Rudeloff erörtert Versuche über den Einflufs der Kälte auf die Festigkeitseigenschaften von Eisen und Stahl, welche die Versuchsanstalt zu Charlottenburg in Folge eines Auftrages der Kaiserl. Werft zu Wilhelmshafen angestellt hat.

---

[1]) Nach einer Broschüre von C. Otto mit einem ergänzenden Beitrage von Prof. Dr. C. Doelter in Graz, Berlin 1893, Stahl u. Eisen 148, auf welche zu verweisen sein wird. — [2]) Vgl. u. A. Stahl u. Eisen 1896, S. 725. — [3]) Stenographisches Protokoll der Hauptversammlung Stahl u. Eisen 1896, S. 749. — [4]) Stahl u. Eisen 1896, S. 791. — [5]) Ibid. 1896, S. 781.

Es wurden untersucht:

Weiches Nieteisen (Rundstange),
Siemens-Martin-Flufseisen (Winkel),
Thomasstahl,
Gewalztes Schweifseisen (Winkel),
Federstahl (Rundstange),
Gufsstahl (desgl.),
Geschmiedetes Schweifseisen (desgl.),

und die Durchkältung für die Versuche bei — 20° in einer Kältemischung, für die Versuche bis — 80° in fester Kohlensäure bewirkt, wobei die Zugproben während des ganzen Versuches in den Kältebädern blieben, die Stauch- und Biegeproben dagegen zur Prüfung herausgenommen, aber zur erneuten Durchkühlung wieder 15 Minuten hineingelegt wurden, die Stauchproben nach jedem Schlage.

Die Versuchsresultate liefsen folgende Schlüsse zu:

1. Durch die Abkühlung wird sowohl die Spannung an der Streckgrenze, als auch die Bruchspannung gehoben.

2. Bei gleichem Wärmegefälle (Versuchsraumtemperatur bis Kühlungstemperatur) ist die Veränderung der Streckgrenze in Folge Abkühlung bis — 20° verhältnifsmäfsig gering gegen die bei bis — 80° gehende Kühlung eintretende, während die Bruchspannung durch die geringere Abkühlung mehr beeinflufst wird, als durch stärkere Kälte.

3. Die Bruchdehnung nimmt mit steigender Abkühlung ab und beim geschmiedeten Schweifseisen zu. Der Einflufs ist dem Wärmegefälle theils proportional, theils tritt er besonders stark erst zwischen — 20° und — 80° hervor.

Auch die Stauchfähigkeit, sowie die Biegefähigkeit nahmen mit wachsender Durchkühlung ab [1]).

Die Fortsetzung der Veröffentlichung der Actenstücke aus der internationalen Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden in Bau- und Constructionsmaterialien, Zürich 1895, wird ebenfalls endlich abgeschlossen [2]). Sehr interessant darunter sind die durch eingehende Untersuchungen festgestellten Brüchigkeitserscheinungen des Flufseisens in Folge fehlerhafter Bearbeitung des Materials, wobei in vielen Fällen durch chemische Untersuchung die Aufklärung verwickelter Vorgänge unterstützt, bezw. erleichtert wurde.

Einen Vortrag, der das Eisen im modernen Bauwesen zum Gegenstande hatte und den Fernerstehenden über die Rolle des wichtigsten Metalles in jener Hinsicht belehrt, hielt E. Schroedter-Düsseldorf im Technischen Verein zu Frankfurt a. M. [3]).

---

[1]) Stahl und Eisen, S. 15; s. a. ebenda, S. 158. — [2]) Ibid. 1896, S. 19, 63. — [3]) Ibid. 1896, S. 291.

Die Beziehungen der chemischen Zusammensetzung zu den Festigkeitseigenschaften des schmiedbaren Eisens werden aufs Neue durch Jüptner von Jonstorff in zwei selbständigen Veröffentlichungen erörtert, auf die verwiesen wird[1]).

Unter Benutzung eigener Erfahrungen und der Versuche von West, Outerbridge u. A. bespricht A. Ledebur mit der Ueberschrift „Giefsereiroheisen und Gufseisen“ die Methoden zur Werthsbestimmung dieser Producte[2]).

Eine umfangreiche Arbeit von Otto Vogel befafst sich mit dem Meteoreisen und seinen Beziehungen zum künstlichen Eisen und stützt sich hierbei hauptsächlich auf E. Cohen's Meteoritenkunde, Heft 1 (Stuttgart 1894, Schweizerbart). Wegen des reichen Materials ist auf die Quelle zu verweisen[3]). Die Erörterung der Beziehungen des Eisens zu verschiedenen anderen Elementen giebt auch Veranlassung zu lesenswerthen Hinweisen auf hüttenmännische Erfahrungen, besonders mit Kohleeisen und Eisenkohlenstoff.

Unter der Ueberschrift: „Albert's Versuche und Erfindungen“ giebt O. Hoppe-Clausthal interessante Beiträge zur Frage der Gefügeveränderung von Eisen durch wiederholte Stöfse, zur Erfindung des Drahtseils und der Förderung mit Ketten ohne Ende, ausgehend von der Frage Kreuzpointner's: „Krystallisiren Eisen und Stahl im Betriebe?“[4]).

Eine höchst interessante Arbeit über die Diamanten des Stahls bringt Léon Franck als Mittheilung aus dem chemisch-anorganischen Laboratorium der Universität Basel. Er schliefst sich an die Arbeiten Moissan's und Rossel's an, welche die künstliche Erzeugung von Diamanten betrafen und bekanntlich Anfang 1892 mit der gelungenen Herstellung eines solchen, allerdings von minimalster Gröfse, abschlossen.

Franck's Arbeiten, die bis 1890 zurückreichen, betrafen nun speciell die Aufsuchung und Ermittelung von krystallisirtem, durchsichtigem Kohlenstoff in verschiedenen Stahlsorten und fand derselbe auch schliefslich wohlausgebildete Krystalle, von denen der schönste als „Stein Luxemburg“ aus einem Hochofenproducte im Gestelle eines Hochofens der Firma Metz & Co. zu Esch a. d. Alzette stammt. Die beigegebenen Mikrophotographien erläutern die Form der Diamanten vollständig[5]).

---

[1]) Beziehungen zwischen Zerreifsfestigkeit und chemischer Zusammensetzung von Eisen und Stahl 1895; Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften von Eisen und Stahl 1896; beide Schriften besprochen von A. Ledebur in Stahl und Eisen 1896, S. 348. — [2]) Stahl und Eisen 1896, S. 433. — [3]) Ibid. 1896, S. 442 ff. — [4]) Ibid. 1896, S. 437 ff. — [5]) Ibid. 1896, S. 585.

Ueber Metallprüfungen auf ihre Härte berichtet A. Föppl in München, die derselbe auf Grund einer von H. Hertz angegebenen Druckmethode angestellt hat[1]).

Otto Vogel berichtet über neuere Arbeiten K. Hélouis' über Vanadinlegirungen und besonders Vanadinstahl. Nach seinen Versuchen stieg durch Einführung von 0,5 Proc. Vanadin als Ferrovanadin die Bruchgrenze eines weichen Eisens von 38 bis 39 kg auf 61,25 kg, während die Dehnung von 19 Proc. auf 12 Proc. zurückging. Nach dem Ausglühen fand Hélouis dasselbe Eisen auf 53 kg Bruchfestigkeit und 32 Proc. Dehnung verändert[2]).

Das physikalische Verhalten der Metalle ergänzt sich nunmehr auch nach der optischen Seite hin durch Versuche, die mit den Röntgenstrahlen angestellt worden sind. Haedicke-Remscheid hat verschiedene Metallfabrikate einfacher und verwickelter Form damit behandelt und eine Reihe interessanter Bilder erhalten, spricht aber der Sache an sich bezüglich der Metallurgie jede Bedeutung ab[3]).

Eine sehr interessante Frage berührt Mehrtens in einem Aufsatze über Belastungsversuche mit alten eisernen Brückenträgern und knüpft daran Betrachtungen über die Nothwendigkeit der Errichtung von Bauingenieurlaboratorien[4]).

Der Umstand, dafs die in neuester Zeit nach verschiedenen Methoden, u. A. auch nach dem Mannesmannverfahren hergestellten, zur Aufbewahrung comprimirter Gase vorzugsweise bestimmten Stahlflaschen oftmals durch spontane Explosionen Zerstörung fanden, hat Veranlassung zu zahlreichen Versuchen gegeben, welche die Festigkeit des Materials betrafen, und Martens giebt von diesen Resultaten eine werthvolle und dankenswerthe Zusammenstellung, in welcher natürlich auch eigene Versuche, d. h. in der Kaiserl. Versuchsanstalt gemachte, Platz gefunden haben[5]).

Allgemeines über Eisenerze.

Die Eisenerzlagerstätten von Mesaba in Minnesota, über welche schon 1893 gelegentlich der Ausstellung von Chicago Manches mitgetheilt wurde, sind neuerdings Gegenstand einer Besprechung von Wedding gewesen[6]).

Es wird darin zunächst die Grenze des Begriffes „Bessemer. erze“ für Nordamerika festgestellt (0,08 Proc. Phosphor im Roh-

---

[1]) Centralblatt der Bauverwaltung 1896, S. 199; Stahl und Eisen 1896, S. 601. — [2]) Stahl und Eisen 1896, S. 615, nach Bulletin de la soc. d'Encouragement, Juni 1896. — [3]) Ibid. 1896, S. 657. — [4]) Ibid. 1896, S. 712, 875. — [5]) Ibid. 1896, S. 897, 1006; aufserdem Mittheil. der Königl. Techn. Versuchsanstalten 1896, S. 2 und Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1896, S. 717. — [6]) Nach The Iron Age 1895, Vol. LVI, Nr. 5—8 in Stahl und Eisen, S. 7.

eisen) und dann der Einflufs der mulmigen Beschaffenheit besprochen, welche es nicht gestattet, mehr wie $^1/_4$ bis $^1/_8$ der Erzgicht aus Mesabaerzen zu nehmen. Dann wird auf die Auffindung, die Abbaumethoden und die Verfrachtung eingegangen und durch Phototypien werden die Verhältnisse erläutert.

Interessant sind die am Schlusse der Mittheilung gegebenen Zusammenstellungen der Fördermengen der einzelnen Gruben, welche im Ganzen etwas über 1 734 000 t fördern, also immer noch nicht so viel, wie die Hämatitbezirke Englands und der Clevelandbezirk, jeder für sich. Bei Zeiten haben die wichtigsten Hüttengesellschaften in Illinois und Pennsylvanien sich ihre Antheile gesichert, und das Erz geht bereits bis an den Atlantischen Ocean und verdrängt sogar die Magneteisenerze daselbst. Die grofse Wohlfeilheit der Transporte in den 4000 bis 5000 t ladenden Dampfern (weniger als 1 Cent = 4 Pf. für 100 Meilen und Tonnen), die geringen Gewinnungskosten (15 Cents gegen 25 Cents Grundabgabe) gestatten eben den weiten Transport, und kolossale Entladevorrichtungen erleichtern den Verkehr noch mehr, denn ein solcher Dampfer wird in zehn Stunden ausgeladen. Dadurch kommt es, dafs ein Dampfer in einem Jahre 39 Fahrten ausführen konnte, und noch mehr wird sich der Verkehr entfalten, wenn erst der Canal von Albany nach Buffalo vollendet ist.

Die schwedischen Manganerze sind der Gegenstand einer längeren Mittheilung, die Dr. Leo aus schwedischen Quellen bearbeitet hat. Die Sache scheint an sich keine übermäfsige Bedeutung zu haben, da nach England bis jetzt nur 3300 t rund versandt worden sind [1]).

Die bedeutendste Arbeit in der vorjährigen Literatur über Eisenerze überhaupt ist der schon eingangs angedeutete Vortrag des Geschäftsführers des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, Schrödter-Düsseldorf, über die Deckung des Erzbedarfes der deutschen Hochöfen in der Gegenwart und Zukunft. Diese umfassende, am 23. Februar 1896 in Düsseldorf in den wesentlichsten Theilen vorgetragene und durch zahlreiche Karten und eingehende Sammlungen erläuterte Arbeit bildet eine hervorragende technische Kundgebung des deutschen Eisenhüttenwesens, die sich nicht allein auf eine sorgfältige Feststellung der der einheimischen Eisenindustrie zugänglichen Erzvorräthe und auf eine sehr vollständige Kennzeichnung aller in Betracht kommenden Erzarten beschränkt, sondern die wichtigsten geographischen Unterlagen für die Beurtheilung der Gestaltung der Tariffragen bildet und daher mit einer Discussion geschlossen wurde, welche einen wesentlich politisch-ökonomischen Charakter hatte, und in welcher

---

[1]) Nach Tekniks Tidskrift v. 25. Jan. 1896 in Stahl und Eisen, S. 218.

die Folgen der Verstaatlichung der gesammten Eisenbahnbetriebe eine zwar vorsichtige, doch immer ausreichend deutliche Beleuchtung erfuhren.

Der Aufsatz ist später als Separatdruck erschienen und auf ihn mufs verwiesen werden, da selbst eine auszügliche Wiedergabe leicht Mifsverständnisse hervorrufen könnte [1]).

Eine besondere Ergänzung des Gesagten hinsichtlich der oolithischen Eisenerze in Deutsch-Lothringen findet die vorstehende Arbeit in einer späteren Studie von L. Hoffmann [2]).

Die Entwickelung des Manganerzhandels im Kaukasus wird behindert durch die Hafenverhältnisse von Poti und die Störungen der transkaukasischen Bahn. Immerhin sind 1895 über 150000 t nach Deutschland und Holland, England und (!) Amerika ausgeführt worden [3]).

Eine ganz neue Seite der Erzfrage hat sich immer mehr ausgebildet, die der magnetisirenden Röstung der Eisenerze zum Zwecke der chemischen Vorbereitung oder als Vorarbeit zur magnetischen Aufbereitung. Wedding hat auf der Hauptversammlung des Iron and Steel Institute zu Bilbao einen ausführlichen Vortrag über dieses Thema gehalten, dessen deutsche Bearbeitung bald nachher erschienen ist und auf welche verwiesen werden mufs [4]).

A. J. Rossi hat sich mit der Verarbeitbarkeit titanhaltiger Erze beschäftigt, denen man früher bekanntlich allgemein eine grofse Strengflüssigkeit nachsagte, weshalb sie mehr oder minder unbeachtet blieben. In einem kleinen Hochofen zu Buffalo (Newyork) hat Rossi Versuche angestellt, welche die Verarbeitbarkeit der gedachten Erze auch in wirthschaftlicher Hinsicht (falls ihr Preis nicht zu hoch ist) dargethan haben. Man mufs nur auf Titanatschlacken oder solchen aus Titansilicaten beschicken, deren Säurestufe $^4/_3$ ist und deren Basen Kalk und Magnesia neben einander sein müssen.

Man vermochte bis zu 3 t Producte in dem kleinen Versuchsofen zu erzielen, und der Titangehalt des ganz weifsen Eisens stieg nicht über 0,07 Proc [5]).

Hochofenbetrieb einschliefslich Kokerei und Winderhitzung.

Einen interessanten Beitrag zur Frage der Winderhitzung bringt Fr. - Toldt-Kapfenberg, indem er die Winderhitzer

---

[1]) Stahl u. Eisen 1897, S. 232. — [2]) Ibid. 1897, S. 945. — [3]) Deutsches Handelsarchiv 1896, S. 285, danach Stahl und Eisen 1896, S. 601. — [4]) Stahl und Eisen 1896, S. 771. — [5]) Nach Transactions of the American Institute of Mining Engineers 11, 159, bearbeitet von A. Ledebur in Stahl und Eisen 1897, S. 310.

nach dem System Massick's und Crooke's, die schon 1882 auf dem Wiener Meeting der Iron and Steel Inst. bekannt geworden, und welche 1884 in Neuberg erbaut und in Betrieb gesetzt worden sind, als geeignete steinerne Winderhitzer für kleine Hochöfen (à 20 t Bessemereisen pro 24 Std.) bespricht, deren Bewartung und Reinigung also nicht die Schwierigkeiten geboten, welche man Seitens der Grofsindustrie befürchtet hatte [1]).

Ein neues Wasserpyrometer von Gust. Braubach, nach übrigens bekannten Principien und zur Temperaturbestimmung der Gebläseluft mittelst einer Metallkugel construirt, wird beschrieben, welches dem längst bekannten Siemens'schen vollkommen ähnlich ist. Die Beigabe einer entsprechenden Scala, die Hinzufügung einer Rechenmethode, sowie eine Weinhold'sche Tabelle erleichtern den Gebrauch für die Praxis. Mit Verständnifs Calorimetrie betreiben, lernt man mit dergleichen Apparaten weniger [2]).

Ein Düsencalorimeter einfacher Construction ist demselben im Reichspatent 48 760 geschützt. Das Princip ist das des continuirlichen Durchflusses eines Wasserstrahles durch ein kupfernes Röhrchen, das das Düsenrohr durchschreitet und von da zu einem Thermometer gelangt, während ein zweiter Wasserstrahl direct zu einem zweiten Thermometer geht. Die Aichung der Scalen wird mit genauen Wasserpyrometern vorgenommen und bestimmt, wie viel Grade Windwärme thatsächlich einem Grade der Scala des ersten Thermometers entsprechen. Man regelt hierbei den Wasserstrom so, dafs runde Zahlen herauskommen [3]).

Wedding bespricht die Anwendung des Lechatelier-Heräus'schen Thermopyrometers für das Eisenhüttenwesen im Vergleich zu anderen Methoden und Arbeiten, besonders von Holborn und Wien und unter Hinweis auf ein neu construirtes Thermoelement von Keiser und Schmidt und damit ausgeführte Versuche. Dieselben beweisen aber durch ihre Folgen für die Instrumente, dafs noch immer keine pyrometrische Methode da ist, um Flufseisen- und andere hoch erhitzte Metallbäder der Temperatur nach zu beurtheilen, sondern dafs namentlich der Betriebsmann weit sicherer mit dem Calorimeter arbeitet und mit Versuchskörpern von feuerfester Beschaffenheit [4]).

Ueber die Ammoniakgewinnung aus den verschiedenen Kohlensorten und ihre Höhe, sowie die Entstehung des Ammoniaks findet sich eine von A. gegebene Zusammenstellung nach einer Arbeit von Dr. Knublauch in Köln aus dem Jahre 1895, auf welche hinzuweisen ist [5]).

---

[1]) Stahl und Eisen, S. 22. — [2]) Ibid. S. 207. — [3]) Ibid. 1896, S. 572. — [4]) Ibid. 1896, S. 660. — [5]) Schilling's Journ. f. Gasbeleuchtung 1895; Stahl und Eisen 1896, S. 313.

Ueber die Gewinnung der Nebenerzeugnisse aus den Gasen der schottischen Hochöfen werden nach englischen Quellen Mittheilungen gemacht, aus welchen hervorgeht, dafs trotz aller entgegenstehenden Schwierigkeiten man endlich dazu gelangt ist, die aus Rohkohlen (die in den obigen Hochöfen an Stelle der Kokes verarbeitet werden) stammenden Gase durch umfangreiche und passende Condensationsanlagen auf Theer und Ammoniakwasser auszubeuten und die nunmehr bleibenden beständigen Gase den Kesseln und Winderhitzern zuzuführen.

Interessant ist die Angabe, dafs von vier Hochöfen in 24 Stunden über eine Million Cubikmeter Gas geliefert wird, das zunächst in mit Steinen gefütterten weiten Röhren nach dem Theerwascher gelangt und von da nach den Condensatoren.

Jede Tonne in den Ofen gelangte Kohle liefert schliefslich 31,8 Liter Theeröl, 39 kg Theerpech (brai sec oder Asphalt) und 11,3 kg Ammoniumsulfat. Hiernach beträgt allein für Schottland unter Annahme eines jährlichen Verbrauches von $2^1/_2$ Mill. Tonnen Kohlen die Sulfatproduction 28 250 t und es entsteht die Befürchtung, dafs die eigene Rentabilität derartiger Anlagen durch den von denselben auf den Markt ausgeübten Druck gefährdet werden könnte[1]).

Die Kosten der Koksfabrikation im Ruhrgebiete werden von einem anonymen Autor —ch behandelt, wobei auf verschiedene Veröffentlichungen zurückgegriffen wird[2]). Es zeigen sich hierbei erhebliche Unterschiede, die zum Theil an den Ofensystemen, hauptsächlich aber an der Art der Verrechnung liegen und sehr interessant sind.

Einen Beitrag zu der Hochofengasfrage liefert Adolf Wolski in Vorschlägen zu einer Hochofenanlage mit Selbstregenerirung der Gase, auf welche Arbeit wegen der umfangreichen Rechnungen und des Eingehens in Einzelheiten zu verweisen ist[3]).

Die Schlackensteinfabrikation mit Kalkmilch und granulirter Schlacke scheint an manchen Stellen sehr gute Resultate zu geben, wie Mittheilungen aus der Praxis zeigen[4]).

Dankenswerthe, auf umfassender eigener Erfahrung beruhende Mittheilungen über Betriebsergebnisse im Roheisenmischer auch in seiner Eigenschaft als Entschwefelungsapparat macht A. Knaff-Hörde (jetzt in Micheville, Nordfrankreich). Zunächst stellt er die wichtige Ziffer der Entschwefelung fest und theilt mit, dafs die letzten Hörder Versuche eine Schwefelabnahme von 45 Proc. des Gesammtgehaltes ergeben hätten, die allein durch Mangan erfolgt sei. In Folge der reichlichen Manganoxydul-

[1]) Nach Iron and Coal trade Review, 8. IX. 1895 oder Transactions Instit. Engineers and Shipbuilders in Scotland, 25. II. 1896; Stahl und Eisen 1896, S. 381. — [2]) Stahl und Eisen 1896, S. 667. — [3]) Ibid. 1896, S. 706. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1896, S. 342; Stahl und Eisen 1896, S. 888.

bildung und der dadurch bedingten raschen Abnutzung des Mischerfutters ging man zur Anwendung von Magnesitsteinen, anfänglich nur in der Schlackenlinie oder -zone, vor (auf etwa 600 mm Höhe), die anscheinend gut hielten. Nur bei niedrigem Eisenstande erschien die saure Steinlage unter der Magnesitschicht gefährdet. Die Ausmauerung geschieht mit Hülfe von Theermagnesitmörtel, zu welchem auch alte zerbröckelte Steine wieder verwendet werden können. Der Verfasser giebt schliefslich noch mehrere Winke betreffs der Ausführung und der Behandlung im Betriebe, die ganz interessant sind [1]).

Eine längere Betrachtung über den heutigen Hochofenbetrieb und die Roheisenerzeugung in den verschiedenen Ländern brachte der bekannte E. Windsor Richards in seiner Antrittsrede vor einer Versammlung der Maschineningenieure; er verbreitet sich namentlich über englische und amerikanische Verhältnisse, wobei viele in Deutschland bekannte Einrichtungen als neu etc. aufgefafst werden, es überhaupt an schiefer Beurtheilung nichtenglischer Verhältnisse nirgends fehlt [2]).

Neuere Steinformen für die Wärmespeicher steinerner Winderhitzer, welche von verschiedenen Erzeugern herrühren, beschreibt in vergleichender Uebersicht F. W. Lürmann-Osnabrück und giebt eine Zusammenstellung der Abmessungen und einiger für die Beurtheilung der Wärmeübertragungsfähigkeit wichtiger Rechnungsproducte. In dieser tabellarischen Zusammenstellung mufs es am Kopfe der letzten Colonne heifsen: Verhältnifszahl des Productes aus Zahlenreihe 6 und 7 statt 7 und 8. Diese Producte bilden Werthe, welche für vier deutsche Cowpersteinanordnungen nahezu gleich sind, für einen in Vergleich gezogenen Kennedy'schen Apparat weit geringer (etwa 66 Proc.) und für den Ford & Moncurs'schen Apparat (mit vier Kammersystemen) dagegen nicht unerheblich gröfser ist (125 Proc.) [3]).

Ueber Einrichtungen zur Entfernung des in den Hochofengasleitungen ausgeschiedenen Staubes macht F. W. Lürmann eine constructiv interessante Zusammenstellung, in welcher besonders einige Verbesserungen in Betreff bequemer Entleerung durch Füll-löcher und darunter gefahrene Waggons, sowie die Anordnung von Bürstenschlepptransportapparaten bemerkenswerth erscheinen. Die erstgenannte Einrichtung rührt von Müller in Dortmund her, die zuletzt angeführte von Kreis in Hamburg und Luther in Braunschweig, welche vom Verfasser um Vorschläge ersucht

---

[1]) Stahl und Eisen 1896, S. 100. — [2]) Nach den Verhandlungen auszüglich übersetzt in Stahl und Eisen 1896, S. 568. — [3]) Stahl und Eisen 1896, S. 907. Für den Ford & Moncurs'schen Apparat vgl. noch Journ. of the Iron and Steel Instit. 1, 20—52. Stahl u. Eisen 1896, S. 473.

wurden. Die Benutzung beweglicher Elemente bei solchen Anlagen stöfst um so weniger auf Bedenken, als bei allen gut eingerichteten Hochofenwerken ein Kraftüberschufs existirt, der zur directen Verwendung oder auch zur Hervorbringung elektrischer Energie benutzt werden kann, welche dann zu beliebigen Stellen gelangen und benutzt werden kann [1]).

Darstellung des schmiedbaren Eisens.

Eine interessante Controverse über die Erfindung des Bessemerprocesses bezw. die Antheile an derselben hat sich anläfslich eines Vortrages von Jos. D. Weeks in Pittsburg erhoben, welcher den Erstlingsanspruch auf die Erfindung seinem Landsmanne Will. Kelly zuzuschreiben und dabei nachzuweisen versuchte, dafs H. Bessemer erst hinterher kam. Gegen diesen Ausspruch erhob sich bald grofser Widerspruch in der amerikanischen und namentlich der englischen Presse. Bessemer selbst antwortete in einem längeren Schreiben darauf und setzte alle näheren Umstände der Erfindung in das klarste Licht. Diese kleine Denkschrift ist für die Entwickelungsgeschichte der Flufseisenprocesse von gröfster Wichtigkeit und auch die Zusätze der deutschen Bearbeiter klären über manches Interessante auf [2]).

Die Frage der Flufseisenverwendung wird neuerdings durch eine merkwürdige Agitation berührt, welche vom Siegener Bezirksverein Deutscher Ingenieure ausgeht und unter Voraussetzung der Thatsächlichkeit der Erscheinung die Behandlung der Frage anregt, warum das Flufseisen vom Roste eher angegriffen werde, als das Schweifseisen. Von vielen Seiten wurde die Berechtigung der Voraussetzung des stärkeren Rostens von Flufseisen überhaupt bestritten und auf die Nothwendigkeit hingewiesen, vorerst durch Dauerversuche das Verhalten der beiden Eisenfabrikate im Punkte des Rostens festzulegen. Inzwischen hat der Vorstand des Vereins Deutscher Ingenieure den Antrag zur Verhandlung der Hauptversammlung gestellt und in Folge des Beschlusses derselben vor die Bezirksvereine verwiesen. Die Antragsteller bekämpften inzwischen die von der Zeitschrift „Stahl und Eisen“ geübte Kritik an dem Antrage und die Redaction der Letzteren beantwortete den Angriff durch wiederholten Hinweis auf anzustellende Untersuchungen [3]). In einem der folgenden Hefte bringt die Redaction sofort Material zur Ventilirung der Frage, indem sie eine längere, von Tabellen

---

[1]) Stahl u. Eisen 1897, S. 955. — [2]) Nach Verhandlungen des American Instit. Min. Engineers vom 18. Februar, Pittsburgh. Stahl und Eisen 1896, S. 323 und 341. — [3]) Stahl und Eisen, S. 365, 387, 416.

und Diagrammen begleitete Abhandlung von Otto veröffentlicht, welche sich auf Verrostungsversuche der Firma Friedrich Krupp mit Eisen- und Stahlblechen bezieht[1]).

Zur Ausrüstung der Martinöfen bringt auch Schmidhammer in Resicza einen allerdings ohne bildliche Darstellung gegebenen Beitrag in einer Beschickungsvorrichtung[2]). Zur Beurtheilung der Leistungen des Martinverfahrens gehören auch die Schiefsversuche gegen Panzerplatten, welche die Firma Krupp wiederholt anstellen liefs und über welche J. Castner ebenso wie über die Beschiefsung der Jowaplatte zu Indian Head, ausführlicher berichtet[3]).

Die Schwefelfrage im Flufseisen und die Verwendung von Erzzusätzen zur Schwefelverminderung hat F. E. Thompson zum Gegenstande ausführlicher Studien gemacht, die Wichtiges ergeben haben, besonders hinsichtlich des Einflusses des Mangans. Es wurden sowohl der Einflufs von Ferromanganzusätzen, als von Manganerzzusätzen untersucht und stets eine Abnahme constatirt. Auch die Verwendung von Flufsspath- und überschüssigen Kalkzusätzen (gebrannt) läfst eine Entschwefelung erkennen, und die Versuche sind jedenfalls für die Betreiber von Martinanlagen sehr wichtig und erweitern die Leistungsfähigkeit bezw. Anwendbarkeit des Martinverfahrens überhaupt[4]).

Ueber den basischen Martinofenprocefs in England, der noch wenig entwickelt ist, hat Langer von Podgoro eine Reihe von Bemerkungen mitgetheilt, welche Beachtung verdienen. In der darauf folgenden Discussion wiederholt Kupelwieser seine auch anderweitig wiederholt vorgetragene Ansicht, dafs die Bezeichnung „Siemens-Martinprocefs" nicht begründet sei, da nur die Gebrüder Martin das Verfahren erfunden hätten. Die Redaction von „Stahl und Eisen" macht hiergegen den auch vom Ref. d. wiederholt ausgesprochenen Einwand, dafs die Martin'sche Erfindung ohne die von Siemens angebotene Benutzung seines Regenerativofens wahrscheinlich ohne Erfolg geblieben wäre[5]).

Eine namentlich für die Bearbeitung des Flufseisens wichtige und störende Erscheinung ist bekanntlich der Einflufs der sogenannten Blauwärme. Trotz der augenscheinlichen Wichtigkeit widmete man der Erscheinung nur eine mehr empirische Beachtung, in dem Sinne, dafs man die Bearbeitung während der kritischen Temperaturgrenzen überhaupt vermied. Es sind deshalb Bemerkungen und Erfahrungen eines leitenden Technikers sehr will-

---

[1]) Stahl und Eisen, S. 561. — [2]) Ibid., S. 14. — [3]) Ibid., S. 273. — [4]) Nach Iron Age vom 2. April 1896, S. 810, durch Ledebur in Stahl und Eisen 1896, S. 413 bearbeitet. — [5]) Nach Zeitschr. des österr. Architekten- und Ingenieurvereins 1896, S. 300 in Stahl und Eisen 1896, S. 515.

kommen, der wie Kurzwernhart in Teplitz Thomasflufseisen darstellt und verarbeitet. Besonders beziehen sich seine Ausführungen auf die Verarbeitung des Flufseisens zu Dampfkesseln und auf die hierbei zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln[1]).

Ueber Ungleichmäfsigkeitserscheinungen der Stahlschienen theilt A. R. von Dormus in einem Vortrage verschiedene Untersuchungsresultate mit, welche werthvolles Material zur Beurtheilung der auf die Festigkeit einwirkenden Abkühlungs- und Erstarrungsumstände, sowie der etwa anwendbaren Mittel zur Abhülfe liefern.

Eine Zusammenstellung giebt Bruchfestigkeit, Dehnung und chemische Zusammensetzung für an verschiedenen Stellen des Profils entnommene Proben derselben Schienen, während in einer Zusammenstellung die Festigkeits- und Dehnungsziffern für Proben sich finden, die in verschiedenen Abständen vom Ende des Werksstückes und ebenfalls an verschiedenen Stellen des Profils entnommen sind. Der Standpunkt des Verfassers ist insofern etwas zu bemängeln, als er anderweitig bereits geschehene Fortschritte und neuere Auffassungen wenig berücksichtigt hat, was wohl daher rühren mag, dafs ihm nur österreichische Werke bekannt sind[2]).

Eine allerdings etwas spät kommende Zusammenstellung von Güteproben aus 1894 mit Eisenbahnmaterial, herausgegeben vom Verein deutscher Eisenbahnverwaltungen, belehrt über die Voraussetzungen, auf welchen die Anstellung von Proben von Seiten des jetzt ja monopolisirten Eisenbahngewerbes beruhen[3]).

Eine Notiz über krystallisirte Martinschlacke bringt Dr. Harpf in Przibram, welche beweist, dafs man es mit einer nahezu aus Eisenoxydulsilicat bestehenden, in rhombischer Form krystallisirenden Schlacke zu thun hat, welche den früheren Frischroh- und auch den Feinschlacken entspricht[4]).

Ein Verfahren zur Regulirung der Nachblasezeit im Thomasprocefs bespricht A. Brovot in Duisburg, früher Ingenieur in Peine, welches gleichzeitig eine zu weit gehende Aufnahme von Sauerstoff im Producte einerseits und einen zu grofsen Rückhalt an Phosphor andererseits mit einiger Sicherheit vermeiden lassen soll. Eine Reihe von Chargen mit steigendem Phosphorgehalt erblasen, ergab anscheinend mit Sicherheit durch angestellte Festigkeitsversuche, dafs unter Umständen ein früher

---

[1]) Stahl und Eisen 1896, S. 849. — [2]) Zeitschr. des österr. Ingenieur- und Architektenvereins 1896, Nr. 13, 14, 15. (Sonderabdruck im Selbstverlag des Verfassers, Wien II, Kaiser-Josephsstrafse.) Auszüglich kritisch besprochen in Stahl und Eisen 1896, S. 909. — [3]) Nach den betreffenden Mittheilungen auszüglich in Stahl und Eisen 1896, S. 999. — [4]) Sonderabdruck aus Oesterr. Zeitschr. 1895.

für gefährlich erachteter Phosphorgehalt (von 0,20 Proc.) noch tadelloses Product ergab, wenn allerdings die übrigen Nebenstoffe in bestimmten Verhältnissen blieben. Es bleibt abzuwarten, ob die für die Führung des Processes eingeführte Methode, durch fortwährendes Titriren des Eisengehaltes in der Schlacke die Nachblasezeit controliren zu wollen, sich auch in anderen basischen Betrieben einführen läſst[1]).

Ein anderer in der basischen Fluſseisenindustrie thätiger Ingenieur, Graſsmann, berührt eine andere Seite des Thomasprocesses, welche aber mit der zuvor erörterten in einem gewissen Zusammenhange steht, nämlich die des Abbrandes, über welchen anscheinend sehr von einander abweichende Angaben in die Oeffentlichkeit gelangen, da er auf 11, $13^1/_2$ und 17 Proc. angenommen wird. In diesen Unterschieden liegt auch der Grund sehr verschiedenen Ausbringens und Gewinnes, so daſs z. B. eine Ermäſsigung des Abbrandes von 16 auf 11 Proc. für eine Jahresproduction von 200 000 t eine Mehrerzeugung von 10 000 t oder 700 000 M. Gewinn bedeutet.

Der Blaseverlust schlieſst auſser einer gewissen Menge des Hauptmetalles auch die sämmtlichen im Verfahren durch Oxydation eliminirten Nebenbestandtheile ein, so daſs der Gehalt des Satzes an denselben eine directe Wirkung auf das Ausbringen äuſsert. Man hat sich deshalb bemüht, Normalzusammensetzungen für das in den Proceſs gelangende Metall zu finden, und schwanken dieselben wie folgt:

Phosphor	1,90	bis	2,70	Proc.
Mangan	1,10	„	2,00	„
Silicium	0,20	„	0,50	„
Kohlenstoff	3,20	„	3,60	„

Diese Elemente allein würden durch ihr Verschwinden 6,40 bis 8,8 Proc. Verlust ergeben; der thatsächliche Verlust beträgt aber, wie oben angegeben, 13 bis 17 Proc., und setzt sich auſser aus dem vorgenannten Antheile auch aus dem Oxydationsverluste des Eisens, dann aber aus äuſserlichen Verlusten während des Blasens zusammen. Den ersteren Antheil beziffert der Verfasser auf 1,5 bis 3,5 Proc. des eingesetzten Eisens und gelangt, da diese Eisenoxydation vorzugsweise in der Nachblaseperiode auftritt, zu der Maſsregel, diesen Verlust durch Zusetzen von Eisenerz auszugleichen. Es werden zur Begründung dieser Erfahrung einige Versuchsresultate mitgetheilt, auf welche hier verwiesen werden muſs. Den an dritter Stelle angegebenen Verlustantheil giebt der Verfasser auf ca. 5 Proc. des Eisensatzes an und bespricht dann die Mittel, denselben einzuschränken, Gröſse und Stellung der

[1]) Stahl und Eisen 1896, S. 50. Berichtigung seitens des Peiner Walzwerkes, S. 124, ferner S. 206.

Birnen u. A. m. Auch die gröfsere oder geringere Dünnflüssigkeit des Eisens, in dessen Qualität begründet, ferner der Einflufs der Nebenstoffe, werden besprochen[1]).

R. M. Daelen bespricht eine neue Construction von fahrbaren Gjers'schen Ausgleichgruben mit abnehmbaren Hauben, welche sich auf den Rheinischen Stahlwerken bewähren sollen und ohne Nachheizung zwischen der Vorblock- und der Fertigwalze im Betriebe eingeschaltet werden[2]).

Derselbe macht an anderer Stelle Mittheilungen über die Entwickelung und die Vorzüge des Kleinbessemerverfahrens nach der Methode von Walrand und Legéuisel und die seiner Einführung günstigen Verhältnisse[3]). In Anwendung scheint das Verfahren nach Fassung des Artikels weiter nicht zu stehen und bleiben Resultate abzuwarten.

Die Verarbeitungsprocesse des schmiedbaren Eisens speciell finden sich in nachstehenden Anführungen vertreten.

Die Behandlung von Eisen- und Stahlwalzdraht nach C. W. Bildt's Patent wird von Dr. Leo ausführlicher unter Mitgabe einiger Vignetten und vieler Diagramme behandelt. Das Patent enthält die principielle Anwendung eines Wasserbades, durch das der gewalzte Draht unmittelbar nach dem Verlassen der Walze zu führen ist, um die Oxydation zu verhindern. Doch darf keine Härtung eintreten und der Draht mufs noch mit einer gewissen Wärme das Wasser verlassen. Die mitgetheilten Festigkeits- und Elasticitätsdiagramme erläutern die mechanischen Wirkungen der Abkühlungsmethode und es steigt die absolute Festigkeit in einem Falle bis nahe 120 kg — bei gleichzeitig an 2 Proc. Verlängerung (auf 60″)[4]).

Das schon in früheren Berichten erwähnte Klatte'sche Kettenwalzverfahren ist Gegenstand einer neuen Mittheilung des Erfinders und Patentinhabers in einem vor der Eisenhütte Düsseldorf gehaltenen Vortrage gewesen, aus welchem hervorgeht, dafs die Resultate des Verfahrens technisch und commerciell befriedigende sind und dafs namentlich die Beschaffenheit der Producte nichts zu wünschen übrig läfst. Es verdient hervorgehoben zu werden, dafs auch andere Materialien als Flufseisen, z. B. Nickelstahl und Duranametall, sich sehr gut haben verarbeiten lassen und ersterer 70 kg Festigkeit bei 30 Proc. Dehnung, letzteres 52 bis 60 kg Festigkeit bei 16 bis 20 Proc. Dehnung in den Kettengliedern zeigt.

Klatte glaubt auch hinsichtlich der Ertragsfähigkeit der Schweifskettenfabrikation die Spitze bieten zu können und betont

---

[1]) Stahl und Eisen 1896, S. 57. — [2]) Ibid., S. 61. — [3]) Ibid., S. 704. — [4]) Nach Jernkontorets Annaler 3, 157 (1895) in Stahl u. Eisen 1896, S. 117.

eben besonders die Möglichkeit, mit seinem Verfahren homogenes und dichtestes Material verarbeiten zu können [1]).

Wedding bespricht nach einem von ihm erstatteten gerichtlichen Gutachten die Wichtigkeit, bei geschäftlichen Lieferungsverträgen die Eisenqualität, wie sie durch verschiedene Verordnungen, wie auch durch internationale Vereinbarungen in bestimmten Benennungen festgelegt ist, klar und zweifellos zu bezeichnen, weil im vorliegenden Falle die Benennung „eisern“ z. B. zu verschiedenen willkürlichen Auslegungen der Eisenqualität Veranlassung gegeben hat und dadurch die Streitsache hervorrief. Das Gutachten kennzeichnet äufserst scharf die heute vorkommenden Unterschiede in dem Schwellenmaterial [2]).

Ein ganz neues Rillenschienenwalzwerk wird im Patent 85 044 vom 25. Februar 1893 der Georgs-Marienhütte geschützt, welches die bekannten vier oder fünf seither patentirten Systeme sinnreich umgeht, ohne sie zu verletzen. Das Arbeitsverfahren ist im Grunde dasselbe, insofern die horizontal rotirenden, auf einer verticalen Axe sitzenden Rillenscheiben wie sonst in den Schienenkopf sich eindrücken; doch erfolgt diese ganze Arbeit aufserhalb der Walzenständer auf Kopfkalibern, welche einige Aehnlichkeit mit den älteren Bandagenwalzwerken in Anordnung und Einrichtung haben [3]).

Ueber die Vorzüge von Hohlkammwalzen mit innerem Angriff der Spindeln für Walzwerke nach eigenem Patent verbreitete sich eine Notiz mit illustrativer Beigabe von R. M. Daelen [4]). Die Kuppelungsspindeln der neuen Einrichtung haben kugelförmige Enden, welche auch bei der durch die wechselnde Einstellung der Walzen veranlafsten Divergenz der Axen hinlänglich sicher eingreifen und zudem durch Verschieben der Lagerständer auf der Sohlplatte der Strafse eine allmähliche Abnutzung gestatten.

Saigerungserscheinungen bei gehärtetem Stahl, die Osmond beobachtet hat, bespricht A. Ledebur [5]), weswegen auf die Quelle verwiesen werden mufs.

Derselbe bespricht weiter eine längere Abhandlung von Lechatelier über die in französischen Arsenalen übliche Behandlung von flufseisernen Constructionsstücken durch Glühen, Ablöschen und Anlassen [6]).

Ein Walzverfahren von Bicheroux für breitfüfsiges oder breitschenkliges Formeisen lehnt sich an ältere Methoden an, bei welchen ebenfalls ein Aufbiegen nach erfolgtem Walzen stattfindet [7]).

---

[1]) Stahl und Eisen 1896, S. 152. — [2]) Ibid. 1896, S. 160. — [3]) Siehe Patentschrift in Stahl und Eisen 1897. — [4]) Stahl und Eisen 1896, S. 279. — [5]) Nach Compt. rend. v. 11. Nov. 1895 in Stahl und Eisen 1896, S. 116. — [6]) Stahl und Eisen 1896, S. 200. — [7]) Patentschriften 83 066 und 70 338 in Stahl u. Eisen 1896, S. 308, 322.

Ein Triouniversalwalzwerk von 800 mm Walzbreite, von der Duisburger Maschinenbau-Actiengesellschaft, vormals Bechem u. Keetman für Kladno in Böhmen erbaut, zeigt aufs Deutlichste die jetzt übliche, maschinell aufserordentlich durchgebildete Anordnung solcher zur Herstellung von breitem Flacheisen, Schiffseisen etc. nothwendigen Anlagen.

Die herstellbaren Breiten schwanken von 150 mm bis zum angeführten Maximum und in ähnlicher Weise läfst sich das Walzwerk auch verschiedenen Blockdicken (bis 2 t Gewicht) anpassen [1]).

Eine Blechscheere mit hydraulischem Antriebe, Selbststeuerung und verstellbarem Messerhub hat dieselbe Fabrik für das Oberbilker Walzwerk der Firma Piedboeuf, Dawans u. Co. geliefert und zeigte sie in $1^1/_2$ jähriger Benutzung keinerlei Anstände sondern gab im Gegentheil vortheilhafte Betriebsresultate [2]).

Ein durch Patent 83 701 geschütztes Verfahren von Schulte-Hennis zur Darstellung von Hohlgeschossen der Artillerie beruht auf der Anwendung von Kernkörpern von genauester Form der inneren Höhlung des heutigen Geschosses, um welche herum dann durch Pressen und Stauchen der Hohlkörper gebildet und bis auf eine kleine Oeffnung geschlossen wird, durch welche später mittelst Schmelzung die leichtflüssige Substanz des Kernkörpers entfernt werden soll. Ob sich die Methode bewähren wird, ist nicht mitgetheilt [3]).

Ein Trägerwalzwerk der Actiengesellschaft Peiner Walzwerk ist ebenfalls von der vorgenannten Duisburger Maschinenbau-Actiengesellschaft, vormals Bechem u. Keetman geliefert worden und schon 1889 erbaut, doch immer noch als erstclassige Leistung anzusehen.

Die Walzenzugmaschinen baute die Firma Gebrüder Klein in Dahlbruch, welche auf dem Gebiete der Walzenzugmaschinen Erhebliches leistet [4]).

Einen maschinell zu ladenden, fortwährend betriebenen Blockwärmofen hat Allan Morgen in Amerika construirt, welcher mit Taylor'schen Generatoren geheizt wird [5]).

Die Herstellung hohler Stahlschmiedestücke nach einem neuen Verfahren behandelt unter Hervorhebung aller Vortheile Porter auf dem St. Louis-Meeting. Es werden unter Druck erstarrte und dann ausgebohrte Blöcke benutzt, deren Höhlung anscheinend während des Schmiedens bleibt [6]).

---

[1]) Stahl und Eisen 1896, S. 369. — [2]) Ibid. 1896, S. 405. — [3]) Castner in Stahl und Eisen 1896, S. 500. — [4]) Durch die Erbauer veröffentlicht (Stahl und Eisen 1896, S. 526). — [5]) Iron Age 1896, S. 527; Stahl und Eisen 1896, S. 600. — [6]) Nach Iron Age in Stahl und Eisen 1896, S. 648.

Ein neuer Platinen- und Blechglühofen ist dem Obermeister Immel in Geisweid durch Patent geschützt, dessen Princip ein an die Feuerbrücke stofsendes Gewölbe bildet, auf dessen Oberseite die Platinen gewärmt werden können, während die Bleche auf dem flachen Ofenherde darunter liegen [1]).

Die Anwendung der Kohlenstaubfeuerung im Hüttenwesen und deren Fortschritte behandelt F. von Neumann auf Grundlage von Einrichtungen und Versuchen auf seinem eigenen Puddelwerke. Es sind Oefen mit und ohne Recuperatoren versucht worden und wegen der verwickelten Bauart ist die mit Darstellungen versehene Quelle nachzusehen. Im Vergleich zur gewöhnlichen Arbeit ist Steigerung der Production, sowie auch Verminderung des Kohlenverbrauches eingetreten [2]).

Eine durch Umfang und Einzelheiten gleich wichtige Mittheilung über die maschinellen Einrichtungen der neueren Stahlwerke in England und Schottland bildet ein in der Institution of mechanical Engineers gehaltener Vortrag von J. Riley-Glasgow, in welchem besonders eine neuere Anlage der Wishaw Steel works, sowie eine andere der Blochairn Steel works aus 1890, sowie Kippvorrichtungen für Blöcke, endlich Wiegen zur Blockaufnahme etc., sowie Blockscheeren Erwähnung gefunden [3]).

Verschiedene auf den Walzwerks- und Hammer-, sowie den Pressenbetrieb sich beziehende Einzelheiten finden sich auch noch in einem Aufsatze über die Entwickelung und den Bau der deutschen Kriegsschiffe von Chefconstructeur A. Dietrich [4]).

Metallurgie des Aluminiums.

Neue Verfahren zur fabrikmäfsigen Herstellung von Aluminium sind nicht bekannt geworden, die erschienenen Veröffentlichungen beziehen sich ausschliefslich auf die Verwendung des Metalles zu Münzzwecken [5]), für praktische und technische [6]), für militärische Zwecke, für Lithographie und Decorationsmalerei [7]). Als Schiffsbaumaterial hat sich Aluminium nicht bewährt [8]).

Metallurgie des Antimons und Arsens.

Die Darstellung von Arsenpräparaten: Fliegenstein, Arsenikglas, Realgar, Rauschgelb, wie sie auf den Muldenhütten bei Freiberg in Betrieb steht, beschreibt Albert Doerr [9]).

---

[1]) Stahl und Eisen 1896, S. 666. — [2]) Nach der Zeitschr. des österr. Ingenieur- u. Architektenvereins in Stahl und Eisen 1896, S. 688. — [3]) Auszüglich in Stahl und Eisen 1896, S. 1022. — [4]) Stahl und Eisen 1896, S. 526. — [5]) Oest. Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 61. — [6]) Dingl. Pol. J. 1895, S. 295. — [7]) Oest. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 619. — [8]) Ibid. 1895, S. 61. — [9]) Mineral. Industry IV, 1895.

V. Clerici[1]) berichtet über die Gold-Arsenwerke zu Bovisa, Italien, welche arsenhaltige Golderze in Etagenöfen rösten und arsenige Säure durch Condensation als Nebenproduct gewinnen, während der goldhaltige Rückstand das Hauptproduct darstellt und durch Chloration und Laugung zu Gute gemacht wird (s. auch unter Gold).

Die Metallurgie des Antimons betreffend, ist nur ein Vorschlag von Holloway und Longridge[2]) in die Oeffentlichkeit gelangt; derselbe befafst sich mit der Goldgewinnung aus Antimonerzen und wird bei der Metallurgie des Goldes mit besprochen werden (s. ebenfalls unter Gold).

Metallurgie des Bleies.

(Einschliefslich Werkbleientsilberung.)

Die Bleiproduction der Welt sowohl, als auch speciell die Deutschlands ist in den letzten Jahren wieder beständig gestiegen. 1894 betrug die Weltproduction 665000 engl. Tons; 1895: 695000, wovon 1894: 98965 engl. Tons (= 100449 t à 1000 kg), 1895: 108888 (= 110521 t à 1000 kg) auf Deutschland fielen. Genauere statistische Zusammenstellungen über Bleiproductionen aus den Jahren 1889 bis 1894 veröffentlicht die Metallgesellschaft zu Frankfurt[3]).

Die Bleihüttenprocesse, wie sie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, speciell in Missouri, gebräuchlich sind, beschreibt Arthur Winslow[4]). James Douglas hat über die neueren amerikanischen Methoden der Metallurgie des Bleies (auch des Goldes und Silbers) einen Vortrag vor der Soc. of the Encouragement of Arts gehalten[5]).

Sexton berichtet über die Bleidarstellung im schottischen Bleiherde zu Warlock bei Glasgow[6]).

Den Betrieb des Bleischachtofens betreffend, ist anzuführen ein Bericht Kroupa's über neuere Arbeiten, welche die Berechnung der Schachtofenbeschickung behandeln. Namentlich die Arbeiten von Furman werden ausführlich besprochen, wobei bewährte Schlackentypen und Beispiele angegeben werden[7]). Austin macht Mittheilung von den Erfolgen der Versuche in der Anwendung von Steinkohle im Bleischachtofen[8]), die 18 Monate lang auf den Germania Lead Works, Salt Lake City, angestellt wurden. Sie ergaben, dafs Steinkohle wegen ihrer Dichte nur in geringen Mengen verwendet werden kann; aufserdem

---

[1]) Eng. u. Min. J. 1896. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 399. — [2]) Eng. News. Oest. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 619. — [3]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 148. — [4]) Ibid. 1896, S. 83. — [5]) Auszüglich Berg- u. hüttenm. Ztg. 1896. S. 82. — [6]) Eng. u. Min. J. 1895, p. 175. — [7]) Oest. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, S. 546 u. 564. — [8]) Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 159.

mufs man 1 bis 2 Proc. mehr davon nehmen als von Koks. Für arsen- und kupferhaltige Erze sind Steinkohlen unbrauchbar. Derselbe Autor bespricht die in Amerika üblichen Mittel zur möglichst vollkommenen Trennung des Bleisteins von der Schlacke[1]). Kroupa giebt unter dem Titel: Neuere Schlackentöpfe ein Bild der verschiedenen amerikanischen Behälter für Schlacken[2]). Mit dem Wegschaffen der Schlacke und der Abfuhr des Steines in amerikanischen Schmelzhütten befafst sich W. Braden (wiedergegeben von Kroupa)[3]). Carby erwähnt die zinkhaltigen Bleischlacken mit aufsergewöhnlich hohen Zinkgehalten[4]). W. Austin bespricht die mafsgebenden Gesichtspunkte bei der Anlage einer modernen Blei- und Silberhütte[5]).

Einen neuen Vorschlag zur Darstellung von Blei und Bleisulfat macht Macdonald, der durch Einblasen von Luft in den Converter in geschmolzenes Schwefelblei zunächst Bleirauch, PbS_2O_3, bildet, welcher dann weiter, in Kammern der Luft ausgesetzt, in Bleisulfat und schweflige Säure zerfällt[6]). Junge verbreitet sich über die Verwendbarkeit von Pattinson- und Zinkentsilberungsblei für Schwefelsäurefabriken. Ersteres soll dem anderen nur beim Angriff concentrirter Schwefelsäure etwas überlegen sein[7]).

Ernst Hasse hat auf Friedrichshütte Versuche über Entsilberung des Werkbleies mit magnesiumhaltigem Zink angestellt[8]). Die Einsätze betrugen je 400 kg Blei. Zink mit nur $^1/_3$ Proc. Magnesium bringt bei einmaligem Zusatz eine genügende Entsilberung hervor. Weiter angegeben sind noch die Herstellung des Magnesium-Zinks, und Bemerkungen über Einsatz, Abheben des Zinkschaumes etc.

Ueber das Vorkommen von Tellur im Werkblei und sein Verhalten beim Entsilbern berichten F. u. C. Heberlein[9]). Werkblei mit 0,0025 Tellur wurde mit 0,25 Gewichtstheilen des Bleies entsilbert. 95 Proc. des Tellurs gingen in den Abhub. Bei der Destillation des Reichschaumes bleibt die Hauptmenge (0,5 Proc.) beim Reichblei, Zink und Zinkstaub sind tellurhaltig und in den Vorlagen findet sich rothes Tellurzink. Beim Abtreiben findet mit der Anreicherung des Silbers auch eine Telluranreicherung statt. Durch wiederholtes Abtreiben des Blicksilbers

---

[1]) Eng. u. Min. J. 1895, auszügl. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 231. — [2]) Nach Transact of the Am. Inst. of Min. u. Eng. Oest. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, S. 585. — [3]) Ibid. 1896, S. 453. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 187. — [4]) Eng. u. Min. J. 1896. Berg- u. Hüttenw. 1896, S. 411. — [5]) Nach Transact. Berg- u. Hüttenw. 1896, S. 424. — [6]) D. R.-P. 80600. — [7]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 32. — [8]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1895, S. 32. — [9]) Ibid. 1895, S. 41.

mit Raffinatblei läfst sich tellurfreies Silber herstellen. Die Glätte enthielt 3,34 Proc.

J. A. Mays, London, macht zum Entsilbern und Reinigen des Bleies den Vorschlag[1]), einen in Drehung versetzten Behälter mit geschmolzenem Zink zu füllen und von der Mitte her geschmolzenes Werkblei dieses Gefäfs, welches durch Centrifugalkraft getrieben wird, durchfliefsen zu lassen. Blei soll das Silber und andere Metalle alle an das Zinkbad abgeben. Das Foreign Chemical and Electrolytic Syndicate, London, dagegen will zu demselben Zwecke Blei im Converter oxydiren, das Oxyd mit Salzsäure vermahlen und das geschmolzene Chlorid elektrolysiren[2]).

Den berüchtigten Blei-Zinksulfiden von Broken-Hill, N.-S.-Wales, sind wieder eine Reihe Besprechungen gewidmet. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Vorschläge[3]) und eine ausführliche Beschreibung der Verarbeitung der Sulfide stammt von Greenaway[4]). Weitere Vorschläge und Berechnungen der Rentabilität bringt Howell[5]). Der in Broken-Hill zur Verarbeitung der Erze in Anwendung stehende Ashcroft-Procefs, mit elektrolytischer Fällung des Zinkes wird besonders besprochen[6]). An die Werke von Fry, Everitt and Co. in Swansea sind 3000 Tonnen Brokenhillerze geliefert worden, die nach dem Verfahren des Burnham Syndicates in London verarbeitet worden sind[7]). Das Erz wird mit Kalk, Eisenoxyd und Natriumsulfat verschmolzen, wodurch Blei und Silber getrennt werden sollen, während alles Zink in die Schlacke geht.

Die von Lorenz vorgeschlagene elektrolytische Trennung von Zink und Blei im Zustande der geschmolzenen Chloride wird bei Zink besprochen werden[8]).

Metallurgie des Goldes.

Der Goldgewinnung wird immer noch in Fachkreisen eine bedeutende Aufmerksamkeit geschenkt, wie die zahlreichen Vorschläge und Untersuchungen beweisen. Die Goldproduction der Welt steigt von Jahr zu Jahr und betrug nach Angaben des amerikanischen Münzdirectors Preston 1894: 179962900 Dollars 1895: 205000000 Dollars; davon fallen auf die vereinigten Staaten 1895: 49 Millionen (1894: 39,5 Mill.), auf Transvaal 46 Mill. (39,7 Mill.), Australien 45 Mill. (41,76), Rufsland 30 Mill. (27,65), Mexico 7 Mill. (4,5), die anderen Länder 30 Mill. (26,85) Dollars[9]). Der-

[1]) D. R.-P. Oest. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, S. 280. — [2]) Ibid. 1895, S. 280. — [3]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 198. — [4]) Nach The Advertiser (Adelaide) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 431. — [5]) Eng. a. Min. J. 1895, p. 146. — [6]) Ibid. 1895, p. 26. — [7]) Ibid. 1896, p. 441. Chem.-Ztg. Rep. 1896, S. 176. — [8]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 1895, S. 318—337. — [9]) Oest. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 221.

selbe Autor berechnet auch den industriellen Verbrauch an Gold und Silber[1]).

Allgemeinere Mittheilungen betreffen das Waschen des Rheingoldes[2]), die Geschichte des Zeller Goldbergbaues von M. v. Wolfskron[3]) und die gegenwärtige Goldgewinnung in Minas Geraes (Brasilien) von O. Ferrands[4]), Goldgewinnung an den goldführenden Gestaden Australiens[5]). Die Goldgewinnung aus Antimonerzen geschieht nach den Verfahren von Holloway und Longridge[6]), indem man dem geschmolzenen Schwefelantimon Antimonmetall in flüssigem Zustande zusetzt, oder durch Eisenzusatz erst metallisches Antimon reducirt. Der entstehende Antimonkönig zieht selbst bei kupferreichen Erzen 85 Proc. Gold aus, bei armen, bis jetzt nicht verarbeitbaren Erzen fast 50 Proc. Ein anderer Vorschlag zur Verarbeitung derselben Erze geht dahin, den Spiefsglanz in Tiegeln einzuschmelzen und nach dem Abkühlen geschmolzenes Blei einzurühren, welches alles Gold extrahirt und beim Giefsen als Regulus leicht abgeschieden und getrennt werden kann[7]).

Eine Studie von Clerici[8]) bespricht die Goldgewinnung auf den Gold-Arsenwerken zu Bovisa (Italien), woselbst nach Abröstung des Arsens und Schwefels in Etagenöfen Gold aus dem Rückstande durch Chloration gewonnen wird.

Ueber weitere Röstvorrichtungen und das Rösten goldhaltiger Kiese und Erze verbreiten sich Lock[9]), G. C. Warnford (wiedergegeben durch Kroupa[10]) und James Douglas[11]), letzterer speciell über amerikanische mechanische Röstöfen und Chlorationsprocesse.

Mit der trockenen Amalgamation der Golderze von Australien befafst sich Hewitt. Da bei der Windseparation viel Gold verloren geht, schleudert er die feine Erzmasse gegen Quecksilber, wodurch 99 Proc. des ganzen Goldgehaltes gewonnen werden sollen mit nur $^1/_3$ Proc. Quecksilberverlust[12]). A. Brand berichtet über Versuche mit Pape und Henneberg's Verfahren der Trockenseparation[13]).

Ueber die Goldgewinnung in Südafrika sind wieder eine ganze Reihe Abhandlungen erschienen: Goldproduction am Witwatersrand[14]). Productionskosten der südafrikanischen Goldgruben[15]).

---

[1]) Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 215. — [2]) Ibid. 1896, S. 140. — [3]) Ibid. 1895, S. 349. — [4]) Ibid. 1895, S. 168. — [5]) Eng. a. Min. J. 1895, p. 492. Chem.-Ztg. Rep. 1895, S. 399). — [6]) Nach Eng. News, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1896, S. 619. — [7]) Eng. a. Min. J. 1895, p. 393. — [8]) Nach Eng. a. Min. J. 1896, Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 399. — [9]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, S. 435. — [10]) Nach Iron a. Coal Trades Review, Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 471. — [11]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 83. — [12]) Eng. and Min. Journ. 1896, p. 319. — [13]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, S. 35. — [14]) Ibid. 1895, S. 189. — [15]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 159.

Golderzeugung und Goldverluste in Johannesburg, woraus hervorgeht, dafs trotz aller Verbesserungen in den Extractionsmethoden, namentlich in den Schlichen, pro Tonne verpochtes Erz immer noch für 12 Mark Gold auf die Halde gestürzt werden[1]).

C. Futterer hat (bei Reimer, Berlin) ein Buch erscheinen lassen, betitelt: Afrika in seiner Bedeutung für die Goldproduction in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft.

Eine Abhandlung von E. Andreoli: Entwickelung der elektrolytischen Goldgewinnung in Transvaal[2]), beschäftigt sich hauptsächlich mit der Anwendung des Siemens-Halske-Processes; ebenso eine andere: Die Anlage für den Cyanidprocefs in Worcester (Transvaal), wiedergegeben durch Kroupa[3]).

A. Packard berichtet über den Cyanidprocefs in den Vereinigten Staaten[4]). Nicht unerwähnt bleiben darf, dafs das Mac-Arthur-Forrest-Verfahren, welches im Deutschen Reiche mit dem Patent 47358 vom 21. Dec. 1887 geschützt war, freigegeben wurde. Dasselbe geschah auch in England. Das Verfahren weist gegenüber älteren amerikanischen Patenten keinen ausreichenden principiellen Unterschied auf.

Schneider[5]) untersucht für verschiedene Erze die Vortheile der beiden Processe: Cyanidprocefs oder Chloration? Der Cyanidprocefs ist billiger als die Chloration, wenn 1) das Erz nicht geröstet zu werden braucht, 2) das Gold nicht zu innig mit den Kiesen verbunden ist, 3) die goldhaltigen Erze mehr basischer als saurer Natur sind und 4) die chemische Ueberwachung eine sehr strenge ist. Erfolgreich war er bis jetzt in Transvaal und in Fairfield (Utah). Die Chloration ist aber unter allen Umständen anwendbar (mit der einzigen Ausnahme der viel Bleierz oder Carbonate enthaltenden Erze), nur kostspieliger wegen der Röstöfen. Tellurerze erfordern immer eine Röstung, für alle anderen Fälle ist eine leichte Röstung angenehm, so dafs der Cyanidprocefs nur noch in Ausnahmefällen billiger sein dürfte.

Auf das Cyanidverfahren beziehen sich noch folgende Studien: Warwick[6]), Löslichkeit des Goldes in Cyankaliumlösung; Beiträge zur Chemie des Cyanidprocesses von Schneider[7]); Goldextraction mit Cyankalium von J. Loevy[8]); Fortschritte des Mac-Arthur-Forrest-Processes von Schneider[9]); Cyankaliumverbrauch beim Cyanidprocesse[10]).

---

[1]) Eng. and Min. Journ. 1895, p. 848. Chem.-Ztg. Rep. 1895, S. 399. — [2]) London Electr. Rev. 37, 628 (1895). Chem.-Ztg. Rep. 1895, S. 399. — [3]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, S. 583, 598. — [4]) Nach Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 405. [5]) Eng. and Min. Journ. 1995, Nr. 21. — [6]) Eng. and Min. Journ. 1895, Nr. 26. — [7]) Ibid. 1895, Nr. 21 u. 22. — [8]) Chem.-Ztg. Rep. 1896, S. 479. — [9]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, S. 335. — [10]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1895, S. 150.

Eine anscheinend gründliche, auf Versuchen beruhende Studie über die Chemie des Cyanidverfahrens hat Bodländer-Clausthal veröffentlicht, wonach die bekannten Umsetzungsformeln von Mc Arthur u. A. nicht richtig sind, sondern sich Wasserstoffsuperoxyd bildet[1]).

W. A. Tucker hat Versuche über die Verwendbarkeit des Cyanidverfahrens für aufbereitete Rückstände der Pochwerksamalgamation (Concentrates, Sulfides) gemacht. Er zeigt, dafs sich Concentrates (mit 66 Proc. Arsenkies, etwas Pyrit und Bleiglanz) mit 1 Proc. Cyankaliumlösung, entgegen der allgemeinen Ansicht, doch nutzbringend verarbeiten lassen[2]).

Zur Verbesserung der Extraction sind ebenfalls eine Reihe Vorschläge gemacht worden. Mulholland[3]) empfiehlt den Bromcyanidprocefs zur Goldextraction für Schliche, Abgänge; ebenso spricht sich Lodge[4]) für die Behandlung gerösteter Golderze mit Brom aus. Nach Beiden scheint die Verwendung von Brom sehr vortheilhaft. Rigaud[5]) will Schwefeltetrachlorid zur Extraction verwenden.

Haycraft's elektrolytisches Goldextractionsverfahren besteht darin, in einem eisernen Behälter den Golderzschlamm mit einer Salzlösung anzurühren, zu erhitzen und einen Strom hindurchzuleiten, indem Quecksilber am Boden die Kathode bildet und Kohlenschuhe als Rührer und Anode dienen[6]). Aehnlich verfährt Keith[7]), der die Cyankaliumlösung mit Quecksilbersalzen versetzt und als Kathode Kupferplatten, als Anode Zink oder Eisen benutzen will.

Eine Mittheilung von Kroupa[8]) behandelt die Verarbeitung von Schwefelgoldniederschlägen aus Goldchlorid- oder Goldbromidlösungen, eine Methode, die sich auf den Golden Reward Chlorination Works in Deadwood sehr gut bewährt haben soll. Rothwell[9]) hat 1 Tonne Erz chlorirt und fällt aus der kupferhaltigen Lösung das Gold durch fractionirte Fällung mit Schwefelwasserstoff aus, wodurch eine sehr vortheilhafte Trennung vom Kupfer möglich wird[10]).

Zur vollständigen Ausfällung von Gold und Silber aus Cyankaliumlösungen empfiehlt Pfleger[11]), die Lösung durch filterartige, aus Drahtgeflecht hergestellte Elektroden hindurchfliefsen zu lassen.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, Heft 19. — [2]) Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 640. — [3]) Eng. and Min. Journ. 1895, Nr. 22. — [4]) Nach Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng. in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1896, S. 9. — [5]) Eng. and Min. Journ. 1896, p. 561. — [6]) Ibid. 1895, p. 490. — [7]) Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 300. — [8]) Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 69. — [9]) Eng. and Min. Journ. 1895, No. 22. — [10]) Ibid., Nr. 30. — [11]) D. R.-P. 87 787.

Von anderer Seite wird zur Ausfällung Holzkohle empfohlen, die mit Eisen- oder Aluminiumsulfat getränkt ist[1]).

Zur Verarbeitung für zinkhaltiges Gold vom Cyanidverfahren benutzt man einen combinirten Flamm-Muffelofen, glüht das Gold auf Eisenplatten und schmilzt mit Natriumbicarbonat, Borax, Kieselsäure, auch mit Flufsspath ein[2]). Kroupa macht nach Mineral Industry III Angaben über die elektrolytische Goldscheidung nach Möbius[3]).

Metallurgie des Kupfers.

Im Kupferhüttenwesen sind besondere hervortretende Neuerungen nicht zu verzeichnen. Von literarischen Erzeugnissen ist hervorzuheben die Herausgabe der 7. Auflage von E. D. Peters: Modern Copper Smelting. Eine unter Mitwirkung hervorragender amerikanischer Hüttenleute gründlich ergänzte Auflage, in der auch der elektrolytischen Kupferraffination in erschöpfender Weise Rechnung getragen wird. Weiter verdient Erwähnung Herbert Lang: Matte Smelting. Dieses Buch behandelt die neuesten Methoden des Steinschmelzens im Flamm- und Schachtofen in theoretischer und praktischer Hinsicht, und das Pyriticschmelzen, d. h. das Verschmelzen kiesiger Erze mit wenig Brennmaterial und heifsem Winde.

Ueber die Kupferproduction der Welt liegt ein Bericht von Merton u. Co.[4]), London, vor; ebenso hat die Frankfurter Metallgesellschaft eine statistische Zusammenstellung[5]) über Kupfer veröffentlicht.

C. Hering[6]) theilt Geschichtliches vom Kupfer mit, und Vogt[7]) spricht über Kupfer in der Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. Der Kupferindustrie Japans wird ebenfalls Erwähnung gethan[8]).

Martens[9]) beschäftigt sich mit den Festigkeitseigenschaften des Kupfers, Arnold und Jefferson[10]) studiren den Einflufs kleiner Mengen Unreinigkeiten (Schwefelkupfer, Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel, Sauerstoff, Silicium) im Kupfer.

Die elektrolytische Kupferraffination hat mehrfache Besprechung gefunden. Die erste gröfsere Veröffentlichung über die amerikanische Praxis der elektrolytischen Kupfergewinnung rührt von

---

[1]) D. R.-P. 87 005. — [2]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 289. — [3]) Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 84. — [4]) Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 190 — [5]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 156. — [6]) Ibid. 1896, S. 71, 89 u. 103. — [7]) Ibid. 1896, S. 239. — [8]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1896, S. 317. — [9]) Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 150. — [10]) Eng. and Min. Journ. 1896, p. 354. Chem.-Ztg. Rep. 1896, S. 176.

Titus Ulke[1]) her. Kroupa[2]) hat sie deutschen Lesern zugänglich gemacht. Letzterer giebt auch das Wichtigste über die elektrolytische Kupferraffination in den Vereinigten Staaten[3]) wieder, nach dem von M. Barnett bearbeiteten Capitel in Peters' Buch: Modern Copper Smelting. Sederholm bespricht ebenfalls denselben Gegenstand[4]). Borchers berichtet über einige Neuerungen in der Kupferelektrolyse[5]).

Jentsch erörtert die Gründe, warum die elektrolytische Kupfergewinnung nach Höpfner in Schwarzenberg gescheitert ist[6]); die Pergamentdiaphragmen wurden schadhaft, Anoden- und Kathodenflüssigkeit vermischte sich, der Kupferniederschlag wurde unbrauchbar.

James Douglas behandelt die amerikanischen Processe der Kupfergewinnung, einschliefslich der nassen Methoden[7]).

Das Steinschmelzen in Californien bespricht Lang[8]). Ueber Steinschmelzen schreibt ebenfalls W. L. Austin[9]), welcher ausführlich den von ihm ausgebildeten Pyritic-Schmelzprocefs beleuchtet und dabei die Schrift von Lang kritisirt und ergänzt.

Howe[10]) versucht eine theoretische Erklärung für das Kernrösten zu geben.

Neuere Abänderungen der Hüttenprocesse der Stephanshütte, Oberungarn, theilt Al. Solz mit[11]). Die Kupfergewinnung der Mitterberger Kupfergewerkschaft bei Bischofshofen bespricht C. A. Hering[12]); Brown die Kupfergewinnung aus kupferhaltigen Pyriten in Portugal[13]).

Von Gowland wird die Art der Saigerung von silberhaltigem Kupfer in Japan beschrieben[14]).

Allan Gibb[15]) berichtet über die Wegschaffung der Verunreinigungen bei der Erzeugung des „best-selected"-Kupfers. Kupfer wird im sogenannten „weifsen Stein" (white metal) concentrirt, woraus durch Röst- und Schmelzarbeit ein unreines Handelskupfer gewonnen wird. Zur Herstellung reiner Kupfersorten arbeitet man durch Unterbrechung der Röst-Schmelzarbeit auf sogenannte „bottoms", Kupferböden, hin, in denen sich die meisten Beimischungen anreichern. Der überstehende, sehr reine, blasige Stein (spongy regulus) giebt bei wiederholtem

---

[1]) Mineral Industry 1894, III; 1895, p. 185. — [2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, S. 118, 129. — [3]) Ibid. 1896, S. 541. — [4]) Dingl. Journ. 1895, S. 284, 296. — [5]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1895, S. 1365. — [6]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1895, S. 17. — [7]) Ibid. 1896, S. 82. — [8]) Eng. and Min. Journ. 1896, p. 78. — [9]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1896, S. 220. — [10]) Ibid. 1895, S. 299. — [11]) Ibid. 1895, S. 190. — [12]) Ibid. 1895, S. 215. — [13]) Dingl. Journ. 294, 48 (1895). — [14]) Ibid. 294, 18 (1895). — [15]) Nach Iron and Coal Trades Review in Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 451. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1896, S. 124.

Schmelzen das best-selected-Kupfer. Am vortheilhaftesten unterbricht man, wenn 20 Proc. des Kupfers in die Böden gegangen sind.

Die Verhüttung von Kupferschlacken im Herbertz'schen Dampfstrahlofen bespricht Rürup[1]); Barnett[2]) die Verarbeitung von Kupferabfällen.

Die Ofenconstructionen betreffen folgende Abhandlungen: Anaconda-Flammofen und amerikanische Kupferflammöfen[3]). Kupferschmelzöfen von Peters[4]). Den Herd in Schmelzflammöfen behandelt C. A. Hering[5]). Der Vienna'sche[6]) Kupferschmelzofen ist ein combinirter Schacht- und Flammofen mit mehreren Herden und Hülfsfeuerungen, wodurch das Erz direct auf Metall verschmolzen werden kann, bei grofser Brennmaterialersparnifs.

Metallurgie des Nickels.

Nickel findet in den letzten Jahren eine ausgiebige Verwendung, namentlich zur Nickeldrahtdarstellung (IV. Jahrg., S. 362). Das Interesse, welches man den namentlich kriegstechnisch sehr wichtigen Nickel-Eisen-Legirungen entgegenbringt, beweisen die zahlreichen Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften (Kupelwieser, Moulan, Rudeloff, Wiggin, Campell, Schrey, Percy u. A.). Das Nähere ist schon bei der Metallurgie des Eisens besprochen. Durch die starke Nachfrage veranlafst, bietet die heutige Nickelgewinnung gegen früher das Bild eines stark forcirten Grofsbetriebes.

Der amerikanische Procefs der Nickelgewinnung[7]) wird nach Rothwell's Mineral-Industrie 3, 457 von Kroupa wiedergegeben. In den Vereinigten Staaten war nach dem Erliegen der Lancaster-Gap-Mine die Nickelerzproduction auf Null gesunken. Die ganze Gewinnung beruht jetzt auf der Verhüttung canadischer Erze (kupferhaltige Magnetkiese mit 3 Proc. Nickel und 3 Proc. Kupfer) oder Steine seit 1894. Nach einem Haufenrösten erfolgt ein Rohsteinschmelzen im Wassermantelofen; der Nickelrohstein (20 Proc. Kupfer, 18 bis 23 Proc. Nickel, 25 bis 35 Proc. Eisen, 20 bis 30 Proc. Schwefel) wird auf Concentrationsstein (43 Proc. Kupfer, 40 Proc. Nickel, 0,3 Proc. Eisen, 13,76 Proc. Schwefel) verblasen, der dann je nach der beabsichtigten Gewinnung von Nickel-Kupferlegirungen, metallischem Nickel oder Nickeloxyd weiter verarbeitet wird. Für letztere Zwecke wird der bisher geheim gehaltene „Orford"-Procefs angewandt, bestehend in einem

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1895, S. 351. — [2]) Ibid. 1895, S. 7. — [3]) Ibid. 1895, S. 393. — [4]) Ibid. 1805, S. 417. — [5]) Ibid. 1895, S. 295. — [6]) Ibid. 1895, S. 77. — [7]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1896, S. 469.

Concentrationsschmelzen mit Natriumsulfat, wobei „Köpfe“ mit viel Kupfer und Eisen und „Böden“ mit viel Nickel entstehen. Beide werden getrennt und weiter in derselben Weise behandelt, wobei schliefslich Nickelsulfid entsteht, welches durch Röstung in Oxyd übergeführt werden kann.

Edwards[1]) bespricht ebenfalls sehr ausführlich das Bessemern des Nickelsteins und weist besonders auf die Bedeutung des Birnenfutters hin. Auf saurem Futter oxydirt Nickel nur in ganz geringem Mafse, dagegen verschlackt Kobalt vollständig, Zink, Antimon, Arsen verbrennen, Wismuth, Silber und Gold gehen in den Stein. Auf basischem Futter verlangsamt sich der Procefs ungeheuer.

Münzing[2]) will zur elektrolytischen Nickelgewinnung Speisen und Steine in Anodenplattenform giefsen und im Bade durch fortwährenden Nickeloxydulzusatz das Eisen ausfällen.

Zur Verarbeitung von Schwefelnickel oder Rohnickel sticht P. Manhès[3]) Nickelstein in einen basisch ausgefütterten Converter ab, setzt borsauren Kalk (Boracit) zu, wodurch beim Blasen Eisen aufgelöst und als flüssige Schlacke abgegossen werden kann. Zur Entfernung des Schwefels wird nachher Kalk und Chlorkalk zugesetzt und weiter geblasen; der Schwefel bildet hierbei basische Sulfide und man erhält ein handelsfertiges Nickel.

Mond's Procefs der Nickelgewinnung aus Nickelcarbonyl ist aus dem Versuchsstadium herausgetreten. Auf den Winnington Alkali Works wird in grofsem Mafsstabe flüssiges Nickelcarbonyl zur Nickelgewinnung hergestellt[4]). Eine spätere Nachricht besagt, dafs bei Birmingham nach diesem Processe wöchentlich $1^1/_2$ Tonnen Nickel aus canadischem Nickel-Kupferstein hergestellt werden, und zwar billiger, als nach irgend einem der elektrischen Processe[5]).

Zur Trennung von Nickel und Kobalt hat Vortmann[6]) den Vorschlag gemacht, aus der mit Alkalisulfat versetzten Sulfatlösung durch zeitweilige Umkehr der Stromrichtung Kobalthydroxyd an der Kathode abzuscheiden, während Nickel schliefslich in Lösung bleiben soll.

Metallurgie des Platins.

Ueber Platin sind nur folgende Mittheilungen bekannt geworden: Platingewinnung in den Flüssen Sibiriens[7]),

---

[1]) Eng. and Min. Journ. 1896. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1896, S. 382. — [2]) D. R.-P. 81888. — [3]) D. R.-P. 80467 u. 77427. Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 221. Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 323. — [4]) Chem.-Ztg. 1895, S. 2126. — [5]) Zeitschr. f. Elektrotechn. 1896, S. 459. — [6]) D. R.-P. 78236. Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1895, S. 96. — [7]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 311.

Platinbergbau zu Fiefield (Australien) von Jaquet[1]) und Australisches Platin[2]).

Metallurgie des Quecksilbers.

Die Veröffentlichungen behandeln die Quecksilbergewinnung in Mexico von J. Mactear[3]) durch Kroupa, die Quecksilbergewinnung aus arsenhaltigem Zinnober in Asturien von Dory[4]), ein Quecksilbervorkommen und die Gewinnung in Toskana von Rosenlecher[5]). Janda betrachtet die Brennrückstände von der Verhüttung der Idrianer Zinnobererze[6]).

Metallurgie des Silbers.

Auch über Silber sind von der Frankfurter Metallgesellschaft statistische Zusammenstellungen veröffentlicht worden[7]), auf welche hingewiesen wird.

Die Metallurgie des Silbers betreffend, behandeln verschiedene Mittheilungen die elektrolytische Gold-Silberscheidung nach Möbius. Die Ausführung bei der Pennsylvania Lead-Company bespricht G. Faunce[8]). Die Anlage der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt wird ebenfalls beschrieben[9]). Kroupa giebt die amerikanischen Einrichtungen nach der „Mineral-Industry" wieder[10]) (s. Gold).

Weitere Beiträge beschäftigen sich hauptsächlich mit der Silberlaugerei, wobei zunächst das Erscheinen einer neuesten Auflage von Carl Stetefeld's Buch: The Lixiviation of Silver-ores with Hyposulfite Solution, with speciell Reference to the Russell-Procefs, zu erwähnen ist.

Castelnau stellt die Vortheile der Processe Patera-Russell gegenüber der Amalgamation[11]) fest durch Vergleich der Grubenbetriebe von Ontario und Marsac und der erzielten Resultate.

Stetefeld berichtet über das Zurückgehen der Chloration von Silbererzen bei der Laugerei mit Thiosulfaten[12]).

Morse macht auf den Silberverlust im Stetefeld-Ofen aufmerksam[13]), worüber dann mit Stetefeld ein Meinungsaustausch stattfindet.

---

[1]) Nach Austral. Min. Standard 1896, p. 720 in Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 109. — [2]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 311. — [3]) Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 510. — [4]) Chem. Ztg. 1895, S. 2126. — [5]) Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 119 u. f. — [6]) Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 549. — [7]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 198. — [8]) Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 30. — [9]) Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 426. — [10]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1896, S. 84. — [11]) Echo. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 307. — [12]) Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 171. — [13]) Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng. 1895.

Eine besondere Beschreibung der auf der Kgl. Extractionshütte zu Kapnik (Ungarn) angewandten combinirten Kochsalz- und Hyposulfitlaugerei liefert S. Kuroszky[1]).

Der Morosco-Silberschmelzprocefs[2]) auf Bunker Hill Mill in Amador County beruht darauf, geröstete Silbererze maschinell wiederholt in ein 5 t haltendes Bleibad einzutränken oder einzutragen, wodurch 90 Proc. des Silbers ausgezogen werden. Täglich können 10 t Erz verarbeitet werden, wobei allerdings die Möglichkeit, in der Nähe metallisches Blei in ausreichender Menge beziehen zu können, vorausgesetzt werden mufs.

Metallurgie des Zinks.

Das Zinkhüttenwesen ist auch in den letzten beiden Jahren in seiner bisherigen Gestalt durch die elektrolytischen Processe durchaus nicht verändert worden. Wohl findet sich Elektrolytzink auf dem Markte, aber in verschwindender Menge und nur in umgeschmolzenem Zustande.

Statistische Zusammenstellungen über Zink finden sich ebenfalls von der Frankfurter Metallgesellschaft veröffentlicht[3]).

Funk[4]) studirt den Schwefel- und Kohlenstoffgehalt des Zinkmetalls.

Steger[5]) bespricht die Retorten der oberschlesischen und rheinisch-westfälischen Zinkhütten; die Thonsorten, Zusammensetzung, Fabrikation, Glasur etc. Derselbe[6]) construirte einen Ballon für Zinkhütten mit Verbrennung der Retortengase. Ein vorgestecktes N-förmiges dünnes Blechrohr mit Kühlscheiben fängt noch Mengen von Zinkstaub ab und führt die Kohlenoxydgase zur Esse, wo sie gefahrlos verbrannt werden können. Von Steger rührt ferner eine kleine Broschüre über Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten (Sammlung chem.-techn. Vorträge von Ahrens) her.

Lynen[7]) läfst die Muffeln eines Doppelofens in einen gemeinschaftlichen, mit Wasserröhren gekühlten Condensationsraum münden, aus dem das condensirte Zink abgestochen wird.

Weiter noch geht E. Lungwitz[8]), der auf das alte Problem der Zinkgewinnung im Schachtofen zurückkommt. Nach einer Besprechung über das Auftreten und Verhalten des Zinkes in Blei-, Eisen-, Kupfer-Schachtöfen stellt er den Satz auf: „Werden

---

[1]) Berg- u Hüttenztg. 1896, S. 374. — [2]) Nach Eng. and Min. Journ. in Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 208. — [3]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 173. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1896, S. 11, 49. — [5]) Preufs. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 1896, S. 1. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 277. — [6]) Preufs. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 1895, S. 167. — [7]) D. R.-P. 77556. — [8]) Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 329.

die der Zinkgewinnung im Eisenhochofen so ungünstigen Bedingungen derart abgeändert, dafs man die Spannung des Gebläsewindes erhöht und die Temperatur des Ofens so niedrig hält, als es mit der Erzeugung leichtflüssiger Schlacke vereinbar ist, so mufs das gesammte Zink im Tiegel des Schachtofens sich wiederfinden." Wie sich die übrigen wichtigen Verhältnisse des Hochofens demnach ändern, wird nicht angegeben.

Ganz ähnlich will Biewend[1]) die Verhüttung geschwefelter Zinkerze in einem dem Eisenhochofen ähnlichen Schachtofen vornehmen, durch Einschmelzen mit Eisen. Die Zinkdämpfe werden in mit Koks gefüllten Condensatoren verdichtet. Steger hat auch noch Versuche zur Aufbereitung von Zinkhüttengekrätz gemacht[2]), welche Arbeit bekanntlich zu Bleyberg in Belgien behufs Gewinnung von Bleihüttenmaterial betrieben wird.

Die elektrolytischen Methoden der Zinkgewinnung aus wässerigen Elektrolyten besprechen und kritisiren E. Hasse[3]) und B. Neumann[4]). Neuere Vorschläge stammen von Matthes und Weber[5]), welche Erze durch chlorirende Röstung behandeln und die Chlorzinklaugen elektrolysiren wollen. Höpfner[6]) behandelt Zinkblende mit Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure.

Nach Mittheilung Speyer's stellt die schlesische Gesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb nur geringe Mengen Elektrolytzink (99,98 Proc. Zn, 0,01 bis 0,03 Proc. Pb) nach Nahnsen's Patent her, da sich die Herstellungskosten höher stellen, als nach dem gewöhnlichen Processe.

R. Lorenz[7]) hat sich mit der Elektrolyse geschmolzener Chloride befafst und will auf diesem Wege nicht nur Zink gewinnen, sondern auch Gemische verschiedener Chloride fractionirt trennen. Auf diese Weise hofft er die Broken Hill-Zink-Bleisulfide verarbeiten zu können.

Fuchs und Schiff[8]) zeigen, dafs die gelbliche Farbe von Zinkweifs auf einen Gehalt an Cadmiumsulfid zurückzuführen ist.

K. Richter[8]) bespricht die Verzinkung von Eisenwaaren auf galvanischem Wege.

Die in den Vereinigten Staaten üblichen Zinkhüttenprocesse beschreibt A. Winslow[9]).

---

[1]) D. R.-P. 81358. Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 356. — [2]) Preufs. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 1896, S. 147. Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 589. — [3]) Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 431, 439. — [4]) Chem.-Ztg. 1896, S. 36. — [5]) D. R.-P. 84579. — [6]) D. R.-P. 86543. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1896, S. 521. — [7]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1895, S. 318 bis 337. Oesterr. Berg- u. Hüttenztg. 1896, S. 14. — [8]) Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 129. — [9]) Ibid. 1896, S. 83.

Metallurgie des Zinns.

In der Metallurgie des Zinns hat sich nichts verändert. Es liegen nur einige Angaben über die Zinnproduction der Welt[1]) vor; eine statistische Zusammenstellung[2]) über Zinn und Vorschläge verschiedener Autoren (Twyman, Brockway, Vortmann, Hunter, Duke) zur Zinngewinnung aus Weifsblechabfällen[3]).

---

[1]) Berg- u. Hüttenztg. 1895, S. 300. — [2]) Ibid. 1896, S. 189. — [3]) Dingl. Journ. 269, 45.

Brenn- und Explosivstoffe; anorganisch-chemische Technik.

Von

C. Häufsermann.

Brennstoffe.

Calorimetrie. Neue Apparate zur Heizwerthbestimmung sind im verflossenen Jahre nicht bekannt geworden; dagegen hat Kroeker[1]) die calorimetrische Bombe derart abgeändert, dafs eine nachträgliche Bestimmung der bei der Verbrennung gebildeten Wassermenge ohne Schwierigkeit ausführbar ist. Die Nothwendigkeit, das Gewicht des hygroskopischen und des sogenannten chemisch gebundenen Wassers bei der Heizwerthbestimmung zu berücksichtigen, kann nicht bestritten werden, indem die Vernachlässigung der bei der Verflüssigung des Wasserdampfes frei werdenden Wärmemenge zu Irrthümern Veranlassung giebt. Bezüglich der Zweckmäfsigkeit der von Kroeker vorgeschlagenen Anordnung zweier Ventile auf dem Deckel der Bombe äufsert jedoch Hempel[2]) ernste Zweifel und empfiehlt, die ursprüngliche Form des Apparates beizubehalten und das Uebertreiben des Wasserdampfes aus der Bombe nach beendeter Verbrennung in ein Chlorcalciumrohr unter Zuhülfenahme einer Wasserstrahlluftpumpe zu bewerkstelligen.

Pyrometrie. Unter den im Laufe des Berichtsjahres bekannt gewordenen Hülfsmitteln zum Messen höherer Temperaturen sind in erster Linie die Wiborg'schen Thermophone zu nennen. Die Thermophone stellen kleine cylindrische Thonkörper dar, in deren Inneres eine geringe Menge eines bei bestimmter Temperatur explodirenden Knallsatzes eingeschlossen ist. Je nach dem Hitzegrade, welchem die Thonkörper ausgesetzt werden, erfolgt die

[1]) Im Auszuge: Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 327. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 350.

Explosion mehr oder weniger rasch und man hat somit nur die Zeitdauer festzustellen, welche zwischen dem Einsetzen des Thermophons in den Ofenraum etc. und der Detonation verstreicht, um aus einer den Thermophonen beigegebenen Tabelle die entsprechende Temperatur in Thermometergraden entnehmen zu können [1]). Da das Verfahren einfach ist und für technische Zwecke genügend genaue Resultate liefert, so steht zu erwarten, daſs von den Thermophonen namentlich in Hüttenwerken etc. Gebrauch gemacht werden wird und daſs sie insbesondere zur Untersuchung von Schlacken und Glasflüssen, über deren Verflüssigungs- bezw. Erstarrungstemperatur nur sehr dürftige Angaben vorliegen, benutzt werden.

Weniger einfach ist das von Uehling und Steinhart [2]) vorgeschlagene pneumatische Pyrometer, welches speciell für die Controle des Hochofenganges empfohlen wird. Die Construction dieses Instrumentes basirt auf nachstehendem Princip: Wenn man durch ein Gefäſs mit gleich groſser Ein- und Austrittsöffnung Luft hindurchtreten läſst, so ist die Druckdifferenz zu beiden Seiten der Einströmungsöffnung gleich derjenigen an der Ausströmungsöffnung. Erhitzt man aber die Einströmungsöffnung, während die Ausströmungsöffnung auf constanter Temperatur gehalten wird, so vertheilt sich der Druckverlust nicht mehr gleichmäſsig. Die Druckänderung dient als Maſs für die Temperatur an der Einströmungsöffnung und wird mittelst eines Wassermanometers bestimmt. Ob sich dieses Instrument in der Praxis einführen wird, erscheint im Hinblick auf seine complicirte Einrichtung mindestens zweifelhaft.

Eine speciell zum Messen der Temperatur des Gebläsewindes bestimmte Vorrichtung, welche nach Art eines Wasserpyrometers arbeitet, ist von Braubach [3]) beschrieben worden.

Mit dem im vorigen Jahrgange [4]) besprochenen Thermoelement von Lechatelier sind von H. Hecht [5]) Schmelzpunktsbestimmungen von Seger'schen Normalkegeln ausgeführt worden. Auſserdem hat H. Wedding [6]) dieses Instrument eingehend auf Zuverlässigkeit geprüft und genaue Angaben über die zweckmäſsigste Behandlung gemacht.

Steinkohlen. Die Schlagwetterfrage ist mit besonderer Berücksichtigung der für die Grube Hibernia bei Gelsenkirchen gültigen Verhältnisse neuerdings von Behrens zum Gegenstande einer bemerkenswerthen Studie gemacht worden. In der betreffenden Schrift [7]) werden zunächst die auf den rheinisch-west-

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1896, S. 405. — [2]) Ibid. 1896, S. 98. — [3]) Stahl u. Eisen 1896, S. 572. — [4]) S. 312. — [5]) Thonindustrie-Ztg. 1896, S. 293. — [6]) Stahl u. Eisen 1896, S. 663. — [7]) Beiträge zur Schlagwetterfrage. Essen, G. D. Baedeker, 1896.

fälischen Zechen gegen die Schlagwettergefahr im Gebrauch stehenden Maſsnahmen, welche in einer ausgiebigen Ventilation der Grube, in der Naſshaltung des Kohlenstaubes, sowie in der ausschlieſslichen Verwendung von Sicherheits-Sprengstoffen und -zündern bestehen, kurz besprochen, worauf die Vorgänge bei der Entgasung der Flötze, sowie die Wirkungen des Luftdruckes auf die Gasentwickelung untersucht werden. Hierbei ist in einwurfsfreier Weise festgestellt worden, daſs die Gasentwickelung von den Schwankungen des Luftdruckes abhängig ist, sofern man von den Ergebnissen der Untersuchung an Bohrlöchern mit besonders hoher Gasspannung absieht [1]).

Was die Zusammensetzung des den Bohrlöchern entströmenden Gases anbelangt, so bestand dasselbe aus 95 bis 99,5 Proc. Methan neben 0,5 bis 1,6 Proc. Kohlensäure, während Stickstoff sich nicht in allen Fällen nachweisen lieſs.

Auch Th. Schloesing fils hat sich mit der Untersuchung von Schlagwetterproben (aus französischen Gruben) beschäftigt und nachgewiesen, daſs als brennbarer Bestandtheil derselben ausschlieſslich das Methan anzusehen ist, indem nur einzelne Proben sehr geringe Mengen anderer Kohlenwasserstoffe enthielten [2]). Weiterhin hat dieser Forscher gezeigt, daſs die Schlagwetter der Kohlenminen von Anzin, Bessèges und St Etienne Argon enthalten und daſs Argon auch in den fast nur aus Kohlensäure bestehenden Ausbläsern von Rochebelle vorhanden ist. Das Verhältniſs von Argon zu Stickstoff in den Schlagwettern entsprach dem Argongehalte des atmosphärischen Stickstoffs [3]).

In Bezug auf die in einzelnen Gruben auftretenden Gasmengen sei erwähnt, daſs im Saarbrücker Revier auf 1 t gewonnener Kohle 0,5 bis 30 cbm Gas entwickelt werden und daſs das täglich frei werdende Gasvolumen je nach der Grube zwischen 250 bis 20000 cbm variirt, was für die 23 untersuchten Gruben einem Jahresquantum von 44000 t Gas entspricht [4]). In dem Wilhelmsschachte zu Mährisch-Ostrau hat man neuerdings das unter starkem Drucke austretende Gas in Gasbehältern aufgesammelt und zu Beleuchtungszwecken verwendet [5]).

Von Publicationen, welche das Vorkommen und die Zusammensetzung von Brennstoffen zum Gegenstande haben, ist in erster Linie Ferd. Fischer's Chemische Tech-

---

[1]) Das Maximum des Gasdruckes in einem Bohrloche der Grube Hibernia betrug 14 Atm., während in einem belgischen Flötz ein Druck von 45 Atm. beobachtet worden ist. — [2]) Compt. rend. **122**, 398. — [3]) Ibid. **123**, 305. — [4]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1896, S. 422. Der Heizwerth dieses Gasquantums ist gröſser als derjenige der Kohlenproduction dieser 23 Gruben. — [5]) Glückauf 1896, S. 958. Einen neuen, jedoch auf bereits bekanntem Principe beruhenden Schlagwetterindicator hat Reichenberg, Chem.-Ztg. 1896, S. 240, beschrieben.

nologie der Brennstoffe[1]) zu nennen. In der vor einiger Zeit erschienenen dritten Lieferung dieses Werkes findet sich die über die Steinkohlen bis 1896 vorliegende Literatur zusammengestellt[2]), und ist von seitdem erschienenen Veröffentlichungen nur eine eingehende Abhandlung von W. Alexsiejew über die Mineralkohlen Rufslands[3]), sowie eine Notiz von J. W. Paul über westvirginische Kohlen[4]) zu nennen.

Generatorgase. Die Vorgänge, welche sich bei der Bildung von Mischgas aus Koks und wasserdampfhaltender Luft im Generator abspielen, sind von E. Meyer[5]) bei Gelegenheit der Untersuchung einer gröfseren Kraftgasanlage rechnerisch verfolgt worden, wobei sich als Endresultat ergeben hat, dafs durch Einblasen von Luft- und Wasserdampf in den Generator von der gesammten in dem Brennstoffe verfügbaren Wärme 8,5 Proc. mehr gewonnen wurden, als wenn nur Luft eingeblasen worden wäre. Ferner wurde festgestellt, dafs bei der untersuchten Anlage 1 kg Koks 313000 mkg in gehobenem Wasser gemessen, leistete, während mit 1 kg Koks in einer unter vergleichbaren Verhältnissen arbeitenden Dampfmaschinenanlage nur eine Leistung von 200000 mkg erzielt wurde[6]).

Weiterhin ist zu berichten, dafs die in zweiter Auflage erschienene Schrift von H. Strache: Das Wassergas, seine Herstellung und Verwendbarkeit[7]), eine umfassende Monographie des Wassergases darstellt, in welcher u. a. auch genaue Angaben über die Anlage- und Betriebskosten von Wassergasanstalten enthalten sind. Besondere Beachtung verdient der Vorschlag Strache's, Einrichtungen zu treffen, welche gestatten, das bei der Wassergasbereitung abfallende Luftgas zur Dampfkesselfeuerung bezw. zum Betriebe von Dynamomaschinen zu benutzen und auf diese Weise die Versorgung der Städte etc. mit Brenngas mit derjenigen von elektrischer Energie zu combiniren. Neuerdings ist es Strache gelungen[8]), Generatoren zu construiren, in welchen auch Stein- und Braunkohlen zur Wassergaserzeugung nutzbar gemacht werden können, während bisher nur Koks und Anthracit sich hierzu geeignet erwiesen hatten[9]).

[1]) Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig. — [2]) Im Jahre 1896 ist die deutsche Production an Steinkohlen auf 78,98 Mill. Tonnen (gegen 72,62 Mill Tonnen im Vorjahre) gestiegen, während sich die Zahl der betriebenen Werke (265) nur um 1 vergröfsert hat. Die Production an Braunkohle betrug 21,98 Mill. Tonnen. — [3]) Im Auszuge: Chem.-Ztg. Rep. 1896, S. 119. — [4]) Im Auszuge: Chem.-Ztg. Rep. 1896, S. 122. — [5]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1896, S. 1239, 1304, 1331. — [6]) In dem mit Dampf betriebenen Wasserwerk der Stadt Calbe wurde mit 1 kg Braunkohle eine Leistung von 39557 kgm erzielt. Zeitschr. d. Vereins Deutsch. Ingen. 1897, S. 301. — [7]) Leipzig u. Wien, Franz Deuticke, 1896. — [8]) Privatmittheilung. — [9]) Ueber Versuche zur Erzeugung von Wassergas aus Eisen und Wasser s. Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1896, S. 187, 451.

Feuerungstechnik. Ueber die praktische Bedeutung der Kohlenstaubfeuerung läfst sich jetzt, nachdem die Ergebnisse zahlreicher Heizversuche an Dampfkesseln vorliegen, ein sichereres Urtheil gewinnen, als dies bislang auf Grund der Angaben der an der Sache interessirten Erfinder möglich war.

Was zunächst den Nutzeffect von Staubfeuerungen betrifft, so schwankt derselbe nach den Angaben von C. Schneider[1]) bei den Schwartzkopff'schen und Friedeberg'schen Apparaten zwischen 70 bis 80 Proc. Dieselben Werthe liefert auch die Cornelius'sche[2]), sowie die Wegener'sche[3]) Staubfeuerung bei Dampfkesseln. Wie im vorigen Jahrgange[4]) erwähnt worden ist, lassen sich aber auch 70 bis 80 Proc. des in den Steinkohlen enthaltenen Wärmevorrathes zur Dampferzeugung nutzbar machen, wenn die Kohle in Stückform auf Plan- oder Schrägrosten verbrannt wird. Demnach kann man als feststehend ansehen, dafs sich die Staubfeuerung der Rostfeuerung bei Dampfkesseln[5]) in Hinsicht auf Brennstoffökonomie nicht oder nicht nennenswerth überlegen erwiesen hat, und weiterhin wird man annehmen dürfen, dafs der aus der etwaigen Kohlenersparnifs sich ergebende Vortheil unter Umständen durch die Kosten des Trocknens und Vermahlens der Kohle, sowie durch die mit diesen Operationen verbundenen Unannehmlichkeiten ausgeglichen wird[6]).

Anders liegen dagegen die Verhältnisse, wenn es sich um den rauchlosen Betrieb von Dampfkesselfeuerungen handelt. In dieser Beziehung läfst die Staubfeuerung kaum etwas zu wünschen übrig[7]), und es erscheint sehr wahrscheinlich, dafs die viel ventilirte Frage der Rauchbelästigung ihre Lösung für die grofsen Städte bis zu einem gewissen Grade durch die Einführung der Staubfeuerung finden wird[8]).

Allerdings läfst sich bei Verwendung von schwefelkieshaltendem Brennstoff auf diesem Wege nur die an sich geringfügige Belästigung durch Rufspartikelchen beheben; die durch den Schwefelkiesgehalt der Brennstoffe bedingten Rauchschäden werden nach

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1896, S. 432. — [2]) Glaser's Annalen f. Gewerbe u. Bauwesen 39, 139. — [3]) D. R.-P. 85 832. — [4]) S. 316. — [5]) Vergleichende Untersuchungen über den Nutzeffect von Staub- u. Rostfeuerungen an Flammöfen sind bislang nur vereinzelt angestellt worden. — [6]) Als brauchbare Mahlvorrichtung hat sich die Propfe-Mühle erwiesen, welche pro 1 Pferdekraftstunde 100 bis 150 kg Kohlenstaub liefert; s. auch Stahl u. Eisen 1896, S. 688; ferner Otto N. Witt, Die chemische Industrie 1896, S. 365. — [7]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1896, S. 643. — [8]) In Rufsland führt sich neuerdings die Naphtafeuerung, bei welcher das Brennmaterial gleichfalls in verstäubter Form verbrannt wird, mehr und mehr in den Industriecentren ein. Ueber Vorrichtungen zur Naphtaheizung für Dampfkessel etc. s. Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1896, S. 1357. Ferner: Protokoll der 25. Delegirten- u. Ingenieur-Versammlung des internationalen Verbandes der Dampfkesselüberwachungsvereine. Bonn, B. Georgi, 1896, S. 68 ff.

wie vor bestehen bleiben[1]). In denjenigen Fällen dagegen, in welchen thatsächlich die Gefahr einer ernstlichen Beschädigung der Vegetation durch die Essengase besteht, wird man sich dazu verstehen müssen, die Abgase vor dem Eintritt in den Schornstein einem Waschprocesse zu unterwerfen, wie dies Cl. Winkler[2]) speciell für die Abgase von Ringöfen etc. empfohlen hat.

Schliefslich ist noch zu erwähnen, dafs W. Hempel zur fortlaufenden Controle von Feuerungen bezw. zur selbstthätigen Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Abgase einen ebenso billigen als leicht zu handhabenden Apparat, die sogenannte Gaslaterne, empfohlen hat. Die betreffende Vorrichtung basirt auf der Eigenschaft einer Flamme, je nach dem Sauerstoffgehalte eines Gasgemisches ihre Grösse zu ändern, und ist einer allgemeinen Anwendung bei der Ueberwachung von Gasprocessen verschiedener Art fähig[3]).

Literatur. C. Häufsermann. Industrielle Feuerungsanlagen. Zweite Hälfte. Stuttgart 1897.

Hartig, R. Ueber die Einwirkung des Hütten- und Steinkohlenrauches auf die Gesundheit der Nadelholzbäume. München, Rieger'sche Universitätsbuchhandlung, 1896.

Ost, H. Ueber die Untersuchung von Rauchschäden. Chem.-Ztg. 1896, S. 165.

Hagen, M. Zur Beeinträchtigung der Landwirthschaft durch Rauch von Fabrikschornsteinen. Chem.-Ztg. 1896, S. 238, 267, 283.

Leuchtgas etc. Auf dem Gebiete der Gaserzeugung sind Neuerungen von Belang nicht bekannt geworden und können von den im Laufe des Berichtsjahres erschienenen Publikationen gastechnischer Natur nur wenige auf das Interesse weiterer Kreise Anspruch machen[4]).

In erster Linie sind hier die umfassenden Experimentaluntersuchungen über die Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zu nennen, welche F. Haber in Ge-

---

[1]) Ueber Kosmann's Verfahren zur Unschädlichmachung von Röstgasen s. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, S. 699. — [2]) Ueber den Einflufs des Wasserdampfgehaltes saurer Gase auf deren Vegetationsschädlichkeit s. Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 370. — [3]) Chem. Industrie 1896, S. 98. — [4]) Als für den Gasfachmann von Interesse mögen folgende Abhandlungen und Notizen citirt werden: Treves, Ueber trockene Destillation von Gaskohlen, Journ. Gaslighting 1896, p. 126. W. Leibold, Ueber Wiederbelebung von Reinigungsmasse, Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1896, S. 500. Görlich und Wichmann, D. R.-P. 87135 vom 28. April 1895. Reinigung schwefelwasserstoff haltender Gase. Mabery, Ueber die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase, im Auszug, Ber. d. d. chem. Ges. 1896, Ref. 1014; ferner C. Schilling, Statistische Mittheilungen über die Gasanstalten Deutschlands, Oesterreichs und der Schweiz, München 1896.

meinschaft mit Samoylowicz, H. Oechelhäuser und A. Weber ausgeführt hat [1]). Diese Untersuchungen erstrecken sich hauptsächlich auf das Verhalten des Hexans und des Trimethyläthylens in der Hitze, sowie auf die Verbrennung von Leuchtgas an gekühlten Flächen und im Gasmotor.

In den ersten Abschnitten wird der Nachweis erbracht, dafs das Hexan im Gegensatz zu der von Berthelot aufgestellten Theorie der pyrogenen Reactionen bei 600 bis 800° im Wesentlichen in Methan und Amylen zerfällt, und dafs hierbei weder Wasserstoff noch Kohlenstoff in elementarer Form auftreten, während das Trimethyläthylen hauptsächlich Olefine etc. und Kohlenwasserstoffe unbekannten Charakters liefert.

Weiterhin wurde festgestellt, dafs eine Leuchtgasflamme, welche gegen kalte Flächen schlägt, keine hygienisch bedenkliche Mengen von Kohlenoxyd liefert und steht dieses Ergebnifs im Einklang mit den im vorigen Jahrgang, Seite 319 erwähnten Angaben anderer Experimentatoren. Dagegen sprechen einzelne Beobachtungen Haber's gegen die Richtigkeit der von Vivian B. Lewes entwickelten Acetylentheorie des Leuchtens, nach welcher der gröfste Theil der ungesättigten Kohlenwassersstoffe einer Gasflamme in Acetylen verwandelt werden soll, ehe das Leuchten beginnt [2]). Auch nach der Ansicht von Smithells stehen die Behauptungen von Lewes im Widerspruch mit den Thatsachen [3]) und es müssen somit zunächst noch die Resultate weiterer Untersuchungen in dieser Richtung abgewartet werden, bevor von Seiten des Berichterstatters auf die Lewes'sche Theorie näher eingegangen werden kann. Die auf das Acetylen als solches bezüglichen Arbeiten haben, sofern man von der umfangreichen Literatur über die zu seiner Herstellung aus Calciumcarbid und Wasser vorgeschlagenen Apparate absieht [4]), hauptsächlich die Verbrennung und die explosiven Eigenschaften dieses Gases zum Gegenstande.

Nach den Angaben von Le Chatelier [5]) liegt die Entzündungstemperatur des Acetylens bei 480°, also erheblich niedriger, als die

---

[1]) F. Haber, Experimentaluntersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Habilitationsschrift. München, R. Oldenbourg, 1896,; s. f. Ber. d. d. chem. Ges. 1896, S. 2691, 2700 und 3000. — [2]) Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1896, S. 297, 313. — [3]) Ueber die Flammentemperaturen und über die Acetylentheorie leuchtender Kohlenwasserstoffflammen. Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasservers. 1896, S. 201, 219. — [4]) C. Perrodil, Fabrication industrielle du carbure de calcium et de l'acétylène. Paris, Impr. Chaix. L. Mathet, L'éclairage à l'acétylène. Paris, Mendel. Raoul Pictet, L'acétylène; son passé — son présent — son avenir, Basel, Genf, Lyon, Georg u. Co. F. Dommer, L'incandescence par le Gaz et par le Pétrole; l'Acétylène et ses applications. Paris, B. Tignol. — [5]) Compt. rend. 121, 1144; im Auszug: Ber. d. d. chem. Ges. 1896, Ref. S. 340.

der übrigen gebräuchlichen brennbaren Gase, welche sich bei circa 600° entflammen.

Die Verbrennungstemperatur einer aus gleichen Raumtheilen von Acetylen und Sauerstoff bestehenden Mischung berechnet sich zu 4000°, wobei dann als Verbrennungsproducte nur Kohlenoxyd und Wasserstoff erscheinen. Auch die Grenzen der Explosibilität von Acetylen- und Luftmischungen sind nach Clowes [1]) weiter als bei den übrigen brennbaren Gasen, indem alle Mischungen, deren Gehalt zwischen 3 bis 82 Proc. Acetylen liegt, zur Explosion gebracht werden können.

Die von Raval [2]) angestellten Versuche über die Verwendungsfähigkeit derartiger Mischungen zum Motorenbetrieb haben ergeben, dafs 1 Liter Acetylen in kleinen Motoren eine Leistung von ca. 860 kgm zeigt, während 1 Liter Leuchtgas unter den gleichen Verhältnissen 405 kgm entspricht. Das Acetylen erweist sich demnach von der $2^1/_{10}$ fachen Leistungsfähigkeit des Leuchtgases und liegt das Maximum der explosiven Wirkung des Acetylen-Luftgemisches bei einem Gehalt von 8,5 Proc. Acetylen, wobei die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Flamme 6 m in der Secunde beträgt.

Was die explosiven Eigenschaften des reinen Acetylens anbelangt, so haben Berthelot und Vieille [3]) gezeigt, dafs unter mäfsigem Druck befindliches oder verflüssigtes Acetylen durch Berührung mit einem glühenden Draht entflammt wird und dabei glatt in pulverige Kohle und Wasserstoff zerfällt. Die Geschwindigkeit der Zersetzung beträgt nur Bruchtheile einer Secunde und ist die Wirkung, wenn die Explosion in einem geschlossenen Druckgefäfse erfolgt, derjenigen der Schiefsbaumwolle ziemlich ähnlich. Da auch durch andere Momente eine Explosion eingeleitet werden kann, so mufs das comprimirte Acetylen mit Vorsicht gehandhabt werden. Aus Anlafs von Unfällen, welche sich beim Entwickeln oder Verdichten von Acetylen ereignet haben, sind von staatlichen Behörden des In- und Auslandes besondere Vorschriften über den Verkehr mit Acetylen getroffen worden [4]). Ob sich das Acetylen trotz derartiger beschränkender Bestimmungen als Beleuchtungsmittel Bahn brechen wird, mufs zur Zeit dahingestellt bleiben.

In Bezug auf die Glühlichtbeleuchtung ist zu berichten, dafs unter dem 14. Juli 1896 eine Entscheidung des Reichsgerichts in den Nichtigkeitsklagen gegen die Auerpatente erfolgt ist, nach

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **15**, 418; im Auszug: Ber. d. d. chem. Ges. 1896, Ref. S. 1096. — [2]) Glaser's Ann. f. Gewerbe und Bauwesen, **39**, 164. — [3]) Compt. rend. **123**, 523; im Auszug: Ber. d. d. chem. Ges. 1896, Ref. S. 1047. Ueber die in derselben Richtung von der Firma P. Pintsch angestellten Versuche siehe Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1897, S. 122. — [4]) Chemische Industrie 1897, S. 53.

welcher die Auer'schen Patentansprüche, soweit sie sich auf die Glühkörper als solche beziehen, vernichtet und auf das Verfahren zu ihrer Herstellung beschränkt werden [1]). Dabei bleibt jedoch die wichtige Frage, ob nur die von Auer benutzte Mischung, welche auf 99 Proc. Thoroxyd 1 Proc. Ceroxyd enthält, unter Patentschutz steht, vorläufig noch offen, was im Interesse der Weiterentwickelung der Glühlichtindustrie nur erwünscht sein kann.

Ueber das Vorkommen der seltenen Erden und die Methoden zur Isolirung derselben aus dem Monazit etc. liegen mehrere Mittheilungen vor, unter welchen diejenigen von Otto N. Witt [2]) besondere Beachtung verdienen. Auch mit der Ausarbeitung neuer und mit der Prüfung bekannter Methoden zur quantitativen Trennung der einzelnen Erden haben sich mehrere Chemiker beschäftigt, ohne dafs jedoch die betreffenden Arbeiten bis jetzt zu einem endgültigen Abschlufs gelangt sind [3]).

Von den übrigen auf das Glühlicht bezüglichen Publikationen ist noch eine Abhandlung von Killing [4]) eingehender zu besprechen, welche sich mit der Ursache des Leuchtens der Glühkörper befafst.

Nach den Untersuchungen des genannten Autors ist es nicht sowohl die molekulare Mischung von Thoroxyd und Ceroxyd, welche das hohe Lichtemissionsvermögen der Auer'schen Thor-Cer-Glühkörper bedingt, als vielmehr die blofse Gegenwart oder die äufserst feine Vertheilung der geringen Menge Ceroxyd in dem Thoroxyd-Skelett, welche die an sich schwache Leuchtkraft des Thoroxyd bedeutend erhöht.

Um seine Ansicht zu stützen, weist Killing darauf hin, dafs ein Glühkörper, welcher aus einer Mischung von 99,75 Proc. Thoroxyd mit 0,25 Proc. Uranoxyd besteht, beinahe ebenso hell leuchtet, als ein Thor-Cer-Körper und dafs durch eine Erhöhung des Gehaltes an Uran die Wirkung ebenso wenig wie durch eine solche an Cer potenzirt wird.

Nach der Ansicht Killing's eignen sich als Lichterzeuger auf dem Thorskelett nur Substanzen mit mehr als einer Oxydationsstufe und scheinen diese Substanzen die Rolle von Sauerstoffüber-

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1896, S. 961. — [2]) Die Chemische Industrie 1896, S. 368 und 156; ferner: Ueber die Monazitdistricte von Nord- und Südcarolina; Glaser's Ann. f. Gewerbe und Bauwesen 39, 127. Ueber eine neue und reichhaltige Quelle der seltenen Erden, Chem. News 1896, p. 145. — [3]) R. Fresenius und E. Hintz, Zeitschr. f. anal. Chemie 35. 525; C. Glaser, Chem.-Ztg. 1896, S. 612; L. M. Dennis, Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 947, im Auszug: Chem. Centralbl. 1897, S. 128. — [4]) Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasservers. 1896, S. 697. Erwähnenswerth ist aufserdem noch eine Abhandlung von Soehren über das Auerlicht, ibid. S. 545, 561, 577, sowie das auf die Herstellung von Glühkörpern bezügliche D. R.-P. 87 731 vom 12. Decbr. 1893 nebst Zus.-Pat. 89 813 vom 5. Oct. 1895, ebenso D. R.-P. 87 999 v. 23. Sept. 1894.

trägern zu spielen. In ähnlichem Sinne wie das Cer und das Uran sollen auch das Platin, das Iridium, das Gold, das Osmium und das Palladium, sowie das Rhodium und das Iridium wirken, wenngleich die Benutzung dieser Elemente nicht praktisch werden wird. Inwieweit die Anschauungen von Killing zutreffend sind, wird sich nur durch ein erneutes Studium der Frage feststellen lassen.

Explosivstoffe.

Neuerungen von Belang sind im Gebiete der Explosivstofftechnik nicht zu nennen; die Fortschritte beschränken sich im Wesentlichen auf Vervollkommnung bestehender Methoden und auf Verbilligung der Herstellungskosten der einzelnen Fabrikate.

Geschofstreibemittel. Die über Schiefspulverfabrikation vorliegenden Veröffentlichungen beziehen sich auf eine Vorrichtung zur Herstellung von Schiefspulver in Form von Fäden oder Strängen[1]) aus gelatinirter Nitrocellulose, auf ein Verfahren zum Rundkörnen von Schiefspulver[2]), darin bestehend, dafs die noch plastischen Partikel nicht wie bisher in rotirenden Trommeln gerundet, sondern zwischen zwei drückenden Flächen gerollt werden. Ausserdem liegt eine Mittheilung über das Maxim-Schüpphaus'sche Pulver[3]) vor, welches aus 90 Proc. Nitrocellulose, 9 Proc. Nitroglycerin und 1 Proc. Harnstoff besteht und nach Angabe der Erfinder vorzügliche ballistische Resultate ergeben soll.

Weiterhin sei auf zwei Publikationen hingewiesen, welche die Geschichte des rauchlosen Pulvers zum Gegenstand haben, aber nichts Neues von Belang enthalten[4]).

Sprengstoffe. Mit Arbeiten über Nitrocellulosen haben sich Th. Bokorny, sowie H. N. Warren beschäftigt. Der erstgenannte Forscher hat die mikroskopische Veränderung, welche die Baumwolle beim Nitriren erleidet, untersucht[5]) und aufserdem das Verhalten der nitrirten Kohlenhydrate gegen Pilze studirt[6]), während Warren mittheilt, dafs er aus Dinitrocellulose durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid ein höchst explosives Tetranitrat erhalten hat[7]).

Als neuer brisanter Sprengstoff ist von der Chemischen Fabrik Griesheim[8]) das Trinitranilin vorgeschlagen worden,

---

[1]) Fr. Krupp, Grusonwerk, D. R.-P. 88205 vom 18. Jan. 1896. — [2]) v. Romocki, D. R.-P. 84598 vom 14. April 1894. — [3]) Moniteur scientifique 1896, p. 378. — [4]) R. C. Schüpphaus, Moniteur scientifique 1896, p. 373. Chem.-Ztg. 1896, S. 271. — [5]) Chem.-Ztg. 1896, S, 986. — [6]) Ibid., S. 985. Die Beobachtung Bokorny's, dafs Schiefswolle bei Gegenwart von mineralischen Nährsalzen durch Pilze angegriffen wird, ist nicht neu. — [7]) Chem. News 1896, p. 239. — [8]) D. R.-P. 82628 vom 26. Mai 1894.

welches vor der Pikrinsäure den Vorzug hat, dafs es unlöslich ist und weder saure Eigenschaften noch Farbstoffnatur besitzt. Trotz dieser Vorzüge hat jedoch das Trinitranilin die Pikrinsäure bis jetzt nicht verdrängt, was sich theils durch seinen Preis, theils dadurch erklärt, dafs die sauren und färbenden Eigenschaften der Pikrinsäure bei richtiger Behandlung kein ernstliches Hindernifs für ihre Verwendung zu Sprengzwecken bilden.

Was das Hexanitrodiphenylamin anbelangt, für dessen Herstellung von der gleichen Firma ein neues Verfahren angegeben worden ist[1], so hat dieses Präparat keine Aussicht, allgemeiner eingeführt zu werden, weil es weder für sich noch in Form seines Amoniumsalzes eine besonders kräftige Sprengwirkung zeigt[2].

Die übrigen hierher gehörenden Neuerungen haben einen aus Ammonnitrat und Fett[3], sowie einen aus Ammonnitrat, Kohlenwasserstoff und Chromat[4] bestehenden Sprengstoff und aufserdem eine Patrone für Knallgassprengung[5] zum Gegenstand.

Initialzündungen. Auf einen Zünder für Dynamit- etc. Patronen, bei dessen Gebrauch eine Flammenbildung aufserhalb des Bohrlochs mit Sicherheit ausgeschlossen ist, hat C. Roth[6] ein Patent erhalten. Bei diesem Zünder wird das rasche Erhitzen der Ladung dadurch bewerkstelligt, dafs man durch Zuführen von Chlorgas zu Antimonpulver oder zu einem Gemenge von Schwefel mit Quecksilberoxyd eine Reaction einleitet, welche Wärme entwickelt. In dieser Absicht wird die Patrone an derjenigen Stelle, an welcher die Zündmasse angeprefst ist, mit dem einen Ende eines engkalibrigen Bleirohres verbunden, dessen anderes Ende an ein kleines Chlorentwickelungsgefäfs angeschlossen ist[7].

Die gewöhnlichen Bickford'schen Zündschnüre haben den Nachtheil, dafs durch Knicken derselben die Pulverseele der Zündschnur unterbrochen und dadurch event. die Fortpflanzung des Feuers verhindert wird. Mittel, durch welche eine derartige Unterbrechung der Pulverseele verhütet bezw. unschädlich gemacht werden sollen, haben J. Watson[8], Fr. Herkenrath[9] und R. Stiehler[10] angegeben.

Weiterhin sind M. Wagner[11] Patente auf ein Verfahren zur

---

[1]) D. R.-P. 86295 vom 12. Juli 1895. Classe 12. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1891. S. 510. — [3]) Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken. D. R.-P. 86568 vom 16. Sept. 1894. — [4]) v. Dahmen, D. R.-P. 89871 vom 17. Febr. 1895. — [5]) Broichmann, D. R.-P. 86612 vom 6. März 1895. — [6]) D. R.-P. 84704 vom 13. Febr. 1895; s. a. Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 755. — [7]) Zur Chlorentwickelung eignet sich in diesem Falle am besten Permanganat und Salzsäure. — [8]) D. R.-P. 86620 vom 25. Dec. 1894. — [9]) D. R.-P. 84860 vom 29. Jan. 1895. — [10]) D. R.-P. 88054 vom 14. Febr. 1896. — [11]) D. R.-P. 88117 vom 5. Nov. 1895; 89063 vom 7. Nov. 1895.

Herstellung von Sicherheitszündschnüren und H. Hohendahl[1]) solche auf eine Vorrichtung zum Anpressen der Zündhütchen an Zündschnüre ertheilt worden.

Im Anschlufs hieran ist noch zu erwähnen, dafs Hickie und Beutner[2]) den die Ladung von Sprengkapseln bildenden Zündsatz in der Weise gegen Reibung und Feuchtigkeit zu sichern suchen, dafs sie denselben statt wie bisher mit einem Scheibchen aus Kupfer, mit einem solchen aus Celluloid bedecken, während M. Bals[3]) amorphen Phosphor dadurch zur Herstellung von Zündmasse geeignet machen will, dafs er denselben bei nicht zu hoher Temperatur in geschmolzenen Schwefel einrührt.

Analyse. Bei der Analyse der gewöhnlichen, aus Knallquecksilber, Kaliumchlorat und Schwefelantimon bestehenden Zündmasse empfehlen F. W. Jones und F. A. Wilcox[4]) in der Art zu verfahren, dafs man eine abgewogene Probe der Masse behufs Entfernung des Knallquecksilbers zunächst mit einer Lösung von Ammoniak in Aceton auszieht, worauf man das Kaliumchlorat mit Wasser extrahirt und schliefslich den Rückstand als Schwefelantimon zur Wägung bringt.

Literatur. Der jetzt abgeschlossen vorliegende VII. Band des Memorial des Poudres et Salpêtres enthält aufser Beiträgen zur Geschichte des „Service des Poudres et Salpêtres“, Notizen über die Fabrikation von Ammoniumnitrat und von Aether, sowie zwei Mittheilungen über die in den staatlichen Pulverfabriken Moulin-Blanc und Angoulême gebräuchlichen Verfahren zur Herstellung von hochgradiger Salpetersäure. Eine Abhandlung von Sarrau, Theorie des Explosives beschliefst den die technischen Documente umfassenden Theil dieses Bandes.

Anläfslich der Ungarischen Millenniumsaustellung hat die Actiengesellschaft Dynamit Nobel in Wien eine Denkschrift herausgegeben[5]), in welcher die culturhistorische und die technische Bedeutung des Dynamits eingehend gewürdigt wird, während auf die fabrikatorische Seite des Gegenstandes nicht weiter eingegangen ist.

Schliefslich sind noch zwei kleine Druckschriften von Jos. Mayr zu erwähnen, in welchen die neuen Fortschritte in der Fabrikation der Ammonnitratsprengstoffe in einer hauptsächlich für die Kreise der Consumenten bestimmten Form geschildert sind[6]).

---

[1]) D. R.-P. 86569 vom 1. März 1895; 89628 vom 15. März 1895. — [2]) D. R.-P. 88301 vom 25. Nov. 1894. — [3]) D. R.-P. 89700 vom 18. Febr. 1896. — [4]) Chem. News 74, 283. — [5]) Im Buchhandel zu beziehen von Craz u. Gerlach in Freiberg i. S. — [6]) Die neueren Sicherheitssprengstoffe und ihr Verhältnifs zur Sprengtechnik. Bericht über weitere Fortschritte in der Ammonpulver-Erzeugung, Verlag der Felixdorfer Pulverfabrik, Mayer u. Roth, 1896.

Chemische Grofsindustrie.

Salpetersäure. Für die Herstellung höchst concentrirter Salpetersäure, wie solche neuerdings eine steigende Verwendung bei der Schiefsbaumwollfabrikation findet, hat sich die Vacuumdestillation gut bewährt und sind in der letzten Zeit von mehreren grofsen Etablissements diesbezügliche Einrichtungen getroffen worden. Auch für die Rückgewinnung der Salpetersäure aus Abfallsäuren eignet sich dieses Verfahren vorzüglich [1]) und liefert voraussichtlich bessere Resultate, als das Arbeiten unter gewöhnlichem Drucke bei Verwendung eines Dephlegmators, dessen Temperatur durch von aufsen zugeführte Wärme auf einer bestimmten Höhe gehalten wird [2]). Von sonstigen Neuerungen auf diesem Gebiete ist noch ein Vorschlag von Dieterle und Rohrmann [3]), welcher die directe Gewinnung halogen- und nitrosefreier Säure aus gewöhnlichem Natronsalpeter bezweckt, sowie ein solcher von Lehmann und Walter [4]), welcher sich auf die Construction eines Salpetersäure-Regenerators bezieht, zu nennen. Es mufs jedoch bemerkt werden, dafs über den Werth dieser Erfindungen von unparteiischer Seite bislang nichts verlautet hat.

Nitrit. Behufs Gewinnung von Alkalinitrit empfiehlt L. G. Paul [5]), in ein geschmolzenes Gemenge von Nitrat und Aetzalkali allmählich Schwefel einzutragen oder ein Gemisch von Aetzalkali und Schwefel zu dem geschmolzenen Nitrat zu geben. Auf diese Weise soll eine bessere Ausbeute an Nitrit erzielt werden, als wenn man das Nitrat mit fertigem Sulfid behandelt. Bei Versuchen im Laboratorium des Referenten erwies sich in der That der Gehalt der auf diese Weise hergestellten Schmelze an Nitrit relativ hoch; die Trennung des Nitrits vom Sulfat liefs sich jedoch im Kleinen nicht in befriedigender Weise erreichen.

Als neues Reagens zum Nachweis und zur Bestimmung von Nitrit ist von M. C. Schuyten [6]) das Antipyrin empfohlen worden und soll sich dieses Reagens besonders für den Nachweis von Nitriten in Brunnenwässern eignen. Ob es der von Riegler [7]) zu demselben Zwecke vorgeschlagenen Naphtionsäure an Empfindlichkeit überlegen ist, mufs vorläufig dahingestellt bleiben.

Schwefelsäure. Ueber die zur Schwefelsäurefabrikation dienenden Kiese und Blenden liegen nur einzelne Notizen vor.

---

[1]) Valentiner, D. R.-P. 88321 v. 29. Sept. 1895. Zus.-Pat. zu 63027. — [2]) Verein chemischer Fabriken Mannheim, D. R.-P 85042 v. 22. März 1895. — [3]) D. R.-P. 85240 v. 10. Juli 1894. — [4]) D. R.-P. 87982 v. 2. Juli 1895. — [5]) D. R.-P. 89441 v. 9. April 1896. — [6]) Chem.-Ztg. 1896, S. 722. — [7]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 35, 677. Erwähnenswerth ist, dafs sich mittelst Naphtionsäure salpetrige Säure direct im Speichel nachweisen läfst.

Dieselben beziehen sich auf den Thalliumgehalt von Schwefelkiesen verschiedener Fundorte[1]), auf einen Ofen zum Rösten von Zink- und Bleierzen mittelst eines Gemenges von Wasserdampf und Luft[2]), auf die Bestimmung des Schwefels in gerösteten Kiesen und Blenden[3]), sowie auf die Entschwefelung geschmolzener Pyrite mit Hülfe des elektrischen Stromes[4]).

Da die betreffenden Notizen nichts principiell Neues enthalten, so glaubt der Referent, sich mit diesem Hinweise begnügen zu sollen.

Die Erzeugung von schwefliger Säure aus Schwefel und aus Kiesen, sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Sulfitcellulose ist von A. Harpf[5]) eingehend besprochen worden; doch bietet der Inhalt dieser Abhandlung für weitere Kreise kaum Interesse, da hauptsächlich Fragen behandelt werden, welche nur den Sulfitcellulose-Techniker berühren.

Zur Ueberführung von schwefliger Säure in Schwefelsäure empfiehlt A. Staub[6]) an Stelle von Bleikammern mit Contactkörpern vollständig angefüllte Thürme, welche von den Röstgasen durchzogen und mit Schwefelsäure und Wasser unter Zusatz von Salpetersäure gespeist werden. Ob derartige Vorrichtungen die Bleikammern ganz zu ersetzen vermögen, oder ob sie als Absorptionsapparate den Lunge-Rohrmann'schen Plattenthürmen, über deren Vorzüge H. H. Niedenführ[7]) berichtet, überlegen sind, läfst sich vorläufig ebenso wenig beurtheilen, wie die Frage nach der Zweckmäfsigkeit der neuerdings zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten vorgeschlagenen Kegelpyramiden aus Thonrohrsegmenten[8]).

Ueber Apparate zum Concentriren der Kammersäure und insbesondere über den zum Verdampfen des Wassers durch heifse Luft im Kefsler'schen Apparate erforderlichen Wärmeaufwand hat E. Loew[9]) Angaben gemacht, welchen jedoch nichts Neues zu entnehmen ist. Auch das Verfahren von Askenasy

---

[1]) Chem.-Ztg. 1896, S. 20 u. 95. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1896, S. 384. Im Auszuge: Ber. d. d. chem. Ges. 1896, Ref. 1042. — [2]) Claus u. Wichmann, D. R.-P. 89347 v. 17. Dec. 1895. — [3]) Heid, Eng. and Min. Journ. 1896, p. 178. Im Auszuge: Chem.-Ztg. Rep. 1896, S. 242. Monit. scientif. 1896, p. 424. Ueber Schwefelbestimmung in Pyriten mittelst Natriumsuperoxyd s. Chem.-Ztg. 1896, S. 40. — [4]) Eng. and Min. Journ. 1896, p. 27. Im Auszuge: Chem.-Ztg. 1896, Rep. S. 213. — [5]) Centralbl. f. d. österr.-ung. Papierind. 1895, Nr. 10, 11, 13, 15, 16, 17 u. 18. S. aufserdem Dingl. Journ. 301, 94. Gleichzeitig wird auf eine kritische Besprechung der Mittheilungen Harpf's durch Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 65, 157, hingewiesen. — [6]) D. R.-P. 88784 v. 30. Mai 1894. — [7]) Chem.-Ztg. 1896, S. 584. — [8]) D. R.-P. 89025 v. 30. Mai 1895. Diese Gefäfse lassen sich unter Umständen auch zum Denitriren verwenden. — [9]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 259.

zur Reinigung von concentrirter Schwefelsäure auf elektrolytischem Wege kann auf Neuheit im gewöhnlichen Sinne des Wortes nicht Anspruch machen, wenngleich es unter Patentschutz gestellt worden ist[1]).

In Bezug auf Sulfate ist zu berichten, dafs H. Ost[2]) eingehende Mittheilungen über die Fabrikation und den Eisengehalt des technischen Natriumsulfats gemacht hat, während von P. Jannasch[3]) eine neue Methode zur Ueberführung von Sulfaten in Chloride ausgearbeitet worden ist. Dieselbe beruht darauf, dafs die Sulfate beim Zusammenschmelzen mit Borsäure unter Verflüchtigung der Schwefelsäure in Borate übergehen, welche beim darauf folgenden Behandeln mit einer methylalkoholischen Lösung von Salzsäure alle Borsäure verlieren und in Form von Chloriden hinterbleiben. Aufser auf die Sulfate der Alkalimetalle läfst sich die Methode auch auf die Sulfate zahlreicher anderer Metalle mit Vortheil anwenden.

Elektrolyse der Alkalichloride. Wenngleich bis jetzt nur wenige Bleichereien dazu übergegangen sind, ihren Bedarf an Bleichflüssigkeit durch Elektrolysiren wässeriger Kochsalzlösungen selbst herzustellen, so kann es doch kaum zweifelhaft sein, dafs die Vortheile, welche die Verwendung derartiger Lösungen beim Bleichen feinerer Gewebe, insbesondere Gardinenstoffe etc. bietet, mit der Zeit an vielen Orten zur Aufstellung von „Elektrolyseuren" führen werden, zumal da einzelne der in Betracht kommenden Constructionen immer mehr vervollkommnet werden[4]).

Bei den gebräuchlichen Apparaten besteht sowohl die Anode als auch die Kathode aus Platin, so dafs ohne Weiteres die Pole gewechselt bezw. die Stromrichtung umgekehrt werden kann. Ein derartiger Wechsel hat sich als zweckmäfsig erwiesen, indem dadurch die Haltbarkeit der aus Platinfolien oder aus dünnen Platinstiften gebildeten Elektroden verlängert wird. Aufserdem läfst sich auf diese Weise auch bei Benutzung kalkhaltender Salzlösungen vermeiden, dafs sich auf der Kathode Kalkhydrat niederschlägt, welches auch in sehr dünner Schicht den Stromdurchgang erschwert[5]).

Von dem zur Herstellung von Hypochlorit dienenden Verfahren unterscheidet sich bekanntlich das Oettel'sche Chloratverfahren nur dadurch, dafs bei diesem die Salzlösung von vornherein stark alkalisch und auf höherer Temperatur gehalten wird.

---

[1]) D. R.-P. 86977 v. 16. Juli 1895. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 9. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 223. — [4]) Zeitschr. f. Elektrotechnik 1896, S. 765. — [5]) Ueber die Bestimmung des Gehaltes der elektrolytischen Bleichflüssigkeit an Hypochlorit, Chlorat und Chlorid s. Ad. Carnot, Compt. rend. 122, 449. Im Auszuge: Ber. d. d. chem. Ges. 1896, Ref. S. 306.

Nach den Angaben von Kellner[1]) soll der beim Arbeiten nach Oettel stets stattfindende Stromverlust sich vermeiden lassen, wenn man der Salzlösung das Hydroxyd eines Erdalkalimetalles zusetzt, und durch dasselbe Mittel will die Elektricitäts-Actiengesellschaft, vorm. Schuckert u. Co.[2]) die Bildung von Chlorat bei der Elektrolyse von Erdalkalichloridlösungen begünstigen.

Zu wesentlich anderen Producten führt die Elektrolyse von Alkalichloridlösungen ohne Anwendung eines Diaphragmas, wenn die Anode statt aus Platin oder Kohle aus einem unedlen Schwermetalle besteht. In diesem Falle werden, namentlich wenn man die Flüssigkeit bewegt, in Folge secundärer Reactionen die Hydroxyde der betreffenden Metalle gebildet und hat R. Lorenz[3]) hierauf eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallhydroxyden auf elektrochemischem Wege gegründet.

In Bezug auf die Elektrolyse von Kochsalzlösungen mit gesonderter Abführung der Educte liegen zahlreiche Mittheilungen vor[4]).

Die überwiegende Mehrzahl dieser Mittheilungen bezieht sich auf solche Arbeitsweisen, bei welchen Quecksilber als Kathode dient. Wiewohl nach diesem Princip beim Arbeiten in kleinem Maſsstabe befriedigende Resultate erhalten werden, so hat sich doch bislang keines der bezüglichen Patente im Deutschen Reich mit dauerndem Erfolg im Groſsbetriebe einzuführen vermocht[5]).

Auch in England scheinen die in dieser Richtung unternommenen Versuche trotz gegentheiliger Behauptungen noch von keinem durchschlagenden Erfolge begleitet gewesen zu sein, da es anderenfalls kaum denkbar sein würde, daſs neuerdings sehr bedeu-

---

[1]) D. R.-P. 90060 v. 3. Dec. 1895. Ueber Verbesserungen der alten Fabrikationsmethoden der Chlorate s. Grossemann, Monit. scientif. 1896, p. 606; Hargreaves, ibid. 1897, p. 37. — [2]) D. R.-P. 89844 v. 24. März 1896. Zus.-Pat. zu 83536. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1896, S. 436. Wie Ref. beobachtet hat, bedeckt sich eine Kathode aus Nickelblech, welche sich zugleich mit einer Platinanode in einer elektrolysirten Salzlösung befindet, nach dem Unterbrechen des Stromes sofort mit einer Schicht von schwarzem Nickeloxydhydrat. — [4]) Eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannt gewordenen Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Alkali auf elektrolytischem Wege findet sich im Moniteur scientifique 1896, p. 321; auſserdem hat Hölbling, Chem. Ind. 1897, S. 85, über die neueren Verfahren berichtet und Angaben über die Production der einzelnen Etablissements gemacht. Eine vergleichende Kostenberechnung verschiedener Verfahren ist von Borchers, Zeitschr. f. Elektrochem., 3. Jahrg., S. 114, aufgestellt worden. Von neuen Patenten sind zu nennen: Kellner, D. R.-P. 85360 vom 15. Dec. 1894 und 86567 v. 5. Juli 1895. Sindig-Larsen. D. R.-P. 89254 v. 21. Jan. 1896 und 89902 v. 8. Dec. 1894. — [5]) Nach einer Angabe von Otto N. Witt, Chem. Ind. 1896, S. 368 u. 410, hat die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin das Castner'sche Verfahren, welches durch das D. R.-P. 88230 v. 14. Sept. 1892 geschützt ist, versuchsweise aufgenommen. So viel dem Ref. bekannt ist, wurde jedoch später von der weiteren Verfolgung der Sache Umgang genommen.

tende Mengen von sog. „elektrolytischem“ Chlorkalk von Deutschland aus nach England exportirt werden. Derartiger Chlorkalk wird zur Zeit hauptsächlich von der Chemischen Fabrik Elektron hergestellt, welche — wie schon in früheren Jahrgängen hervorgehoben wurde — ein directes Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen benützt. Soviel durch die Tagespresse bekannt geworden ist, steht das von „Elektron“ ausgebildete Verfahren auch in der Bad. Anilin- und Sodafabrik sowie in den Consolidirten Alkaliwerken Westeregeln im Gebrauch.

Aufser von „Elektron“ wird neuerdings auch von dem Verein für chemische Industrie in Mainz „elektrolytischer“ Chlorkalk in den Handel gebracht, welchen diese Firma in Wittichen (bad. Schwarzwald) nach einem nicht näher bekannten Verfahren erzeugt, und schliesslich ist es auch den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld nach einer längeren Versuchsperiode gelungen, das Problem der Herstellung von Chlorkalk und Alkali auf elektrolytischem Wege zu lösen [1]).

Dafs es in der That bei Anwendung von Diaphragmen [2]) möglich ist, den Betrieb ebenso einfach wie ökonomisch zu gestalten, geht auch aus einer Abhandlung von Lunge „Zur Geschichte der Elektrolyse von Chloriden“ in unzweideutiger Weise hervor [3]).

Naturgemäss spielt bei jedem elektrolytischen Betriebe das Anodenmaterial eine sehr wichtige Rolle und verdienen von diesem Gesichtspunkte aus die sogen. elektrographitischen Kohlen [4]) der Firma Le Carbone in Levallois, sowie der von Blackmann [5]) empfohlene Magnetit besondere Beachtung.

Andere Soda- und Chlorverfahren. Die Entwickelung der Sodaindustrie und der damit zusammenhängenden Industriezweige in den letzten 25 Jahren ist von R. Hasenclever [6]) in Form eines Vortrages in einer Sitzung der Deutsch. Chem. Gesellschaft skizzirt worden, während L. Mond [7]) bei Gelegenheit der

[1]) Diese Firma benutzt vermuthlich ein Diaphragma, welches im Wesentlichen aus Asbest etc. besteht. — [2]) Auf Diaphragmen bezügliche Neuerungen sind in folgenden Patenten enthalten: Höpfner, D. R.-P. 89 980 v. 18. Juli 1894 und 89 782 v. 25. Nov. 1894. Hargreaves und Bird, D. R.-P. 88 001 v. 23. Dec. 1893. Carmichael, D. R.-P. 87 676 v. 25. April 1894. Peyrusson, D. R.-P. 87 338 v. 30. Oct. 1895. Steffahny, D. R.-P. 88 681 v. 9. Mai 1894. S. ferner Kellner, D. R.-P. 85 041 v. 23. Dec. 1894. Als ohne Diaphragma arbeitendes Verfahren ist das von Bein, D. R.-P. 84 547 v. 22. Oct. 1893, zu nennen. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 517. — [4]) Die Construction des von Girard und Street zum Erhitzen der Kohlenmasse benutzten elektrischen Ofens ist im D. R.-P. 85 335 v. 30. Dec. 1893 angegeben. Eine eingehende Beschreibung dieses und anderer elektrischer Oefen findet sich im Bull. de la soc. intern. d. Électr. 1895, Séance de 1er mai. — [5]) P. A. B. 17 969, Cl. 75. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2861. — [7]) Im Auszuge: Chem.-Ztg. 1896, S. 928.

66. Jahresversammlung der British Association speciell die neuere Entwickelung der Chlorindustrie behandelt hat.

Die übrigen die Fabrikation von Alkali und Chlor nach den älteren Methoden betreffenden Publikationen sind von untergeordnetem Interesse: sie beziehen sich zum Theil auf das Solvay-[1]), zum Theil auf das Leblanc-Verfahren[2]) und zum Theil auf die auf der Dehydrirung der Salzsäure beruhenden Methoden zur Chlorgewinnung[3]).

Von sonstigen die Sodaindustrie berührenden Veröffentlichungen ist noch eine Mittheilung von Tanatar[4]) über die Bildungsweise der Soda in der Natur, eine Angabe von E. Jacobson[5]) über das Verhalten der Sulfate oder Sulfide der Erdalkalien im elektrischen Ofen, ein Bericht von Scheurer-Kestner[6]) über die Einwirkung von schmelzendem Natronhydrat auf Gufseisen, sowie eine Notiz von Beckurts und Frerichs[7]) über die Reinigung arsenhaltender Salzsäure zu erwähnen.

Aluminiumpräparate. Ueber das in den Werken der British Aluminium Co. gebräuchliche Verfahren zur Gewinnung von reiner Thonerde aus irländischem Bauxit, welcher auf 56 Proc. Thonerde 3 Proc. Eisenoxyd, 12 Proc. Kieselsäure, 3 Proc. Titansäure und 26 Proc. Wasser enthält, hat J. Sutherland[8]) Mittheilungen gemacht. Die von Sutherland beschriebene Arbeitsweise deckt sich im Wesentlichen mit der bereits im dritten Bande, S. 355 skizzirten; neu ist nur die Angabe, dafs der zerkleinerte Bauxit vor der Behandlung mit starker Natronlauge calcinirt wird, um die ihn stets begleitenden organischen Substanzen zu zerstören, durch deren Gegenwart die Trennung der gefällten Thonerde von der Natronlauge verzögert werden würde.

[1]) Schreib, Ueber die Fortschritte der Ammoniaksodaindustrie, Chem.-Ztg. 1896, S. 952. Verein chem. Fabriken Mannheim, D. R.-P. 89118 v. 25. Jan. 1896. Knoop, D. R.-P. 89592 v. 7. April 1895. Verein chem. Fabriken, D. R.-P. 88594 v. 27. Febr. 1895. Nach Ansicht des Ref. wird die Ammoniaksodafabrikation erst dann in ein neues Stadium treten, wenn höherprocentige Kohlensäure zum Fällen des Bicarbonates benutzt wird. — [2]) Chem. Fabrik Griesheim, D. R.-P. 88227 v. 3. Jan. 1896. Wunder, D. R.-P. 87177 v. 16. Febr. 1895. — [3]) Deacon-Verfahren: Quincke, D. R.-P. 88002 v. 22. Nov. 1895. Chlor aus Salzsäure und Salpetersäure s. Alsberge, D. R.-P. 86079 v. 13. Oct. 1894. Verein chem. Fabriken Mannheim, D. R.-P. 86976 v. 12. Febr. 1895. P. R. Krause, D. R.-P. 88281 v. 17. Aug. 1894. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1034. Der Verf. hat gezeigt, dafs bei längerem Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von Natriumsulfat, in welcher gefälltes Calciumsulfat suspendirt ist, nennenswerthe Mengen von Natriumbicarbonat entstehen. — [5]) D. R.-P. 89959 v. 22. Febr. 1895. Nach Jacobson kann man durch Erhitzen der genannten Materialien mit Kohle im elektrischen Lichtbogen neben den Carbiden je nach den Arbeitsbedingungen noch Schwefel, Schwefelkohlenstoff oder schweflige Säure erhalten. — [6]) Bull. soc. chim. de Paris [3] 15, 1250. Im Auszuge: Chem. Centralbl. 1897, S. 221. — [7]) Chem. Centralbl. 1897, S. 221. — [8]) Eng. and Min. Journ. 1896, p. 320.

Die Abscheidung von Thonerde aus den Alkalialuminatlösungen wird heute allgemein durch Zusatz von Thonerdehydrat bewerkstelligt; neuerdings will Péniakoff[1]) den gröfsten Theil der Thonerde lediglich durch längeres Rühren ausfällen und nur den gelöst bleibenden Rest mit Erdalkali niederschlagen.

Die übrigen auf Aluminiumpräparate bezüglichen Mittheilungen haben die Herstellung von Thonerdesulfat aus Thon und Schwefelsäure unter Zusatz von organischen Substanzen[2]), sowie die Gewinnung von Schwefelaluminium[3]) oder von Doppelsulfiden des Aluminiums mit anderen Metallen[4]) zum Gegenstande und entbehren des allgemeineren Interesses.

Im Anschlufs an die Aluminiumverbindungen ist noch zu erwähnen, dafs H. Puchner[5]) die Bildung einer ultramarinblauen Färbung beobachtet hat, als er humosen gypshaltenden Kalksand, wie er die Ackerkrume in der nordwestlichen Umgebung Münchens bildet, mit Kochsalzlösung in Berührung brachte und dann die Masse langsam der Glühhitze aussetzte. In einzelnen Fällen trat die Färbung nicht ein; der Grund hierfür ist darin zu suchen, dafs in der Masse Nitrate vorhanden waren, welche die Bildung von Schwefelnatrium verhinderten.

Kalisalze.

Die Nachrichten, welche zur Zeit über die Ergebnisse der neuen Kalisalzbohrungen bei Arnstadt und bei Salzdethfurt vorliegen, lassen vorläufig noch keinen sicheren Schlufs auf die Bedeutung der betreffenden Fundstätten zu. Auch mufs es einstweilen dahingestellt bleiben, ob die neuerdings in Galizien erschlossenen Kalisalzlager sich als abbauwürdig erweisen werden, indem die offenbar von interessirter Seite in die Tagespresse lancirten Nachrichten sich geradezu widersprechen[6]).

Ueber die zur Aufarbeitung der Kalirohsalze in Stafsfurt dienenden Methoden hat Kubierschky[7]) eingehend berichtet und ist seinen Mittheilungen nur noch hinzuzufügen, dafs in dem Salzbergwerk Neustafsfurt Pottasche nach den Patenten Nr. 15218, 50786 und 55182 und Magnesia nach den Patenten Nr. 53574 und 59264 hergestellt wird[8]).

---

[1]) D. R.-P. 89119 v. 1. April 1896. — [2]) Brünjes, D. R.-P. 87908 v. 9. Nov. 1895. — [3]) Péniakoff, D. R.-P. 87898 v. 11. Juni 1895. Zus.-P. zu 79781. — [4]) Péniakoff, D. R.-P. 88840 v. 11. Mai 1895. D. R.-P. 89143 v. 11. Juli 1895. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 196. — [6]) Ueber das Vorkommen von Kainit, Sylvin etc. in den galizischen Salzlagern siehe O. Lang, Glückauf 1896, S. 908. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 413. — [8]) Erwähnenswerth ist auch das vor einiger Zeit beobachtete Vorkommen von künstlichem Periklas in den zum Zersetzen von Chlormagnesium dienenden Glühöfen; Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1480 (1891).

Ueber die Genauigkeit der **Kaliumbestimmung** nach der in Stafsfurt üblichen Methode hat sich eine Controverse zwischen A. Atterberg[1]) einerseits und Tietjens und Apel[2]), sowie H. Precht[3]) andererseits entsponnen, welche wohl als zu Gunsten der Letzgenannten entschieden angesehen werden darf.

In Bezug auf andere Kalisalze ist zunächst zu berichten, dafs R. Lorenz[4]) die directe Bildung von Kaliumchromat und -permanganat bei der Elektrolyse von Kalilauge unter Benutzung einer Anode aus den betreffenden Metallen beobachtet hat. Ob sich diese ebenso einfache wie elegante Methode für die Gewinnung dieser Salze im Grofsen Eingang verschaffen kann, hängt wesentlich davon ab, ob Chrom oder Mangan im reinen Zustande bezw. in Form hochprocentiger Legirungen[5]) zu billigem Preise hergestellt werden kann. Wenn dies auch zur Zeit nicht der Fall ist, so ist doch gegründete Aussicht vorhanden, dafs die in Betracht kommenden metallurgischen Processe in nicht zu entfernter Frist wesentlich vereinfacht und vervollkommnet werden.

Cyankalium. Die im Laufe des Berichtsjahres bekannt gewordenen Vorschläge zur Gewinnung von Cyanverbindungen[6]) sind, soweit sie die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs für diesen Zweck im Auge haben, nicht als besonders aussichtsvoll zu bezeichnen[7]).

Auch das von Hood und Salamon[8]) angegebene Verfahren, welches im Ueberleiten von Ammoniak über ein glühendes Gemenge von Zink und Kaliumcarbonat besteht, hat sich bislang ebenso wenig in die Praxis einzuführen vermocht, als eines der zahlreichen älteren Verfahren, welche auf der Verwendung von fertigem Ammoniak zur directen Cyangewinnung basiren[9]).

Wesentlich bessere Ausbeute und zwar an **Cyanwasserstoff** hat E. Bergmann[10]) erhalten, als er Gemische von Ammoniak mit Generatorgasen oder mit gewöhnlichem Leuchtgas, oder mit Leuchtgas, welches mit Pentan carburirt war, bei 1000 bis 1100°

---

[1]) Chem.-Ztg. 1896, S. 131. — [2]) Ibid. 1896, S. 202. — [3]) Ibid. 1896, S. 209. Ueber Kalibestimmungen s. aufserdem: Chem. Zeit. 1896, S. 305, 269, sowie Landw. Versuchsstationen 1896, S. 97. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 393. — [5]) Ueber die Bestimmung des Chroms im Ferrochrom etc. s. Spüller und Brenner, Chem.-Ztg. 1897, S. 3. — [6]) Ueber die goldlösende Wirkung des Cyankaliums hat Bodländer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 583, Studien angestellt und gezeigt, dafs die Reaction bei der Goldauflösung nach der Gleichung:



$$2\,Au + 4\,KCN + 2\,H_2O + O_2 = 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH + H_2O_2.$$

vor sich geht. — [7]) Pfleger, D. R.-P. 88 115 v. 29. Sept. 1894 und 89 594 v. 7. Aug. 1895. Mackey, D. R.-P. 87 366 v. 28. Nov. 1894. Svan und Kendall, D. R.-P. 87 780 v. 28. Nov. 1895. Caro u. Frank, D. R.-P. 88 363 v. 31. März 1895. — [8]) D. R.-P. 87 613 v. 4. Sept. 1894. — [9]) Conroy, Monit. scientif. 1896, p. 358. — [10]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1896, S. 117.

über Holzkohle leitete [1]). Ob jedoch dem auf ähnlichen Reactionen beruhenden Procefs der Gewinnung von Cyanammonium aus den bei der trockenen Destillation der Schlempe entstehenden Gasen und Dämpfen eine grofse Zukunft beschieden sein wird, läfst sich vorläufig nicht beurtheilen, obwohl diefsbezügliche Untersuchungen schon vor längerer Zeit von Vincent und neuerdings von Reichardt und Bueb [2]) ausgeführt worden sind. Einstweilen bildet noch die Gasreinigungsmasse, über deren Aufarbeitung Otto N. Witt [3]) bei Gelegenheit eines Berichtes über die chemische Industrie auf der Berliner Gewerbeausstellung 1896 kurz referirt hat, die wichtigste Quelle für die Cyanverbindungen. Daneben dürften auch die Kokereigase, deren Gehalt an Cyanwasserstoff allerdings geringer als der des Leuchtgases ist, Beachtung verdienen [4]).

Zur Gewinnung von Cyanalkali aus Ferrocyankalium benutzt man heute allgemein das von Erlenmeyer herrührende Verfahren, welches im Schmelzen des entwässerten Salzes unter Zusatz von metallischem Natrium besteht [5]). Die Durchführung des von Goerlich und Wichmann [6]) gemachten Vorschlages, den durch das abgeschiedene schwammige Eisen zurückgehaltenen Antheil der Schmelze durch Pressen oder Centrifugiren abzutrennen, dürfte auf erhebliche Schwierigkeiten stofsen.

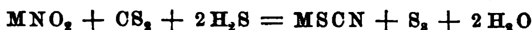
Was die Entschwefelung der Rhodanalkalien anbelangt, so läfst sich dieselbe bekanntlich am einfachsten durch schmelzendes Zink bewirken. Vor Kurzem hat Lüttke [7]) behauptet, dafs der Ersatz des Zinkes durch Zinkstaub grofse Vortheile biete, ohne dafs jedoch Näheres hierüber bekannt geworden ist.

Auch in der Herstellung von Rhodanverbindungen sind Neuerungen zu verzeichnen, wobei jedoch bemerkt werden mufs,

---

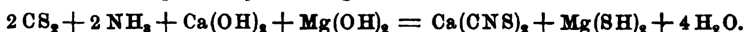
[1]) Auch die beim Kokereibetriebe abfallenden Gase enthalten Cyanverbindungen, indem bei diesem Betriebe alle Bedingungen für die Bildung von Cyaniden gegeben sind. Durch Behandeln der vorher vom Ammoniak befreiten Koksofengase mit einer Sodalösung, in welcher Eisenoxyd suspendirt war, erhielt W. Foulis je nach der im Ofen herrschenden Zersetzungstemperatur aus 1 cbm Gas 8 bis 90 g Ferrocyannatrium; Stahl und Eisen 1897, S. 90. — [2]) D. R.-P. 86 913 v. 25. Oct. 1894 und 87 725 v. 29. Sept. 1895. — [3]) Chem. Ind. 1896, S. 366. Zur Absorption des im Leuchtgase etc. enthaltenen Cyans ist neuerdings von Drehschmidt, D. R.-P. 88 614 v. 21. Juni 1894, ein Gemenge von Oxyden des Magnesiums und Calciums mit solchen des Eisens, Mangans oder Zinks in Form poröser Massen vorgeschlagen worden. — [4]) G. Hausdorff, Glückauf 1896, S. 951. Zur Abscheidung von Ferrocyan- etc. Verbindungen aus Gaswässern empfiehlt H. Bower, D. R.-P. 88 052 v. 24. Dec. 1895; das Kupferchlorür s. auch D. R.-P. 88 951 v. 24. Dec. 1895. — [5]) 100 Thle. kryst. Blutlaugensalz liefern 82 Thle. Cyankaliumnatrium von 98 Proc. Das Glühen von Blutlaugensalz mit Alkalicarbonat und Holzasche giebt, auch wenn man der Masse nach dem Vorschlage von Chaster, D. R.-P. 85 756 v. 22. Sept. 1895 Pech oder Theer zusetzt, immer erheblich geringere Ausbeuten. — [6]) D. R.-P. 87 724 v. 7. Juli 1895. — [7]) D. R.-P. 89 607 v. 23. März 1895.

dafs der Werth derselben mindestens fragwürdig erscheint. So empfehlen Goerlich und Wichmann[1]) ein neues Verfahren, welches im Erhitzen von Nitrit, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff besteht, und welches nach der Gleichung:

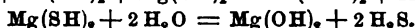


$$MNO_2 + CS_2 + 2H_2S = MSCN + S_2 + 2H_2O$$

verlaufen soll, während Albright und Hood[2]) das ihnen schon früher patentirte Verfahren zur Gewinnung von Calciumrhodanid aus Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, Kalk- und Magnesiahydrat dadurch verbessern wollen, dafs sie das dabei entstehende Magnesiumsulfhydrat durch Kochen des Reactionsgemisches zersetzen und so das Magnesiahydrat regeneriren:



$$2CS_2 + 2NH_3 + Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2 = Ca(CNS)_2 + Mg(SH)_2 + 4H_2O.$$



$$Mg(SH)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H_2S.$$

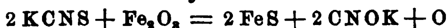
Schliefslich ist noch eine Mittheilung von H. Aufschläger[3]) zu erwähnen, nach welcher sich allgemein Rhodanverbindungen bilden, wenn man stickstoffhaltende organische Verbindungen der aliphatischen oder der aromatischen Reihe mit Mehrfach-Schwefelkalium auf Rothgluth erhitzt. Aber auch anorganische Stickstoffverbindungen, wie Ammonsulfat oder -phosphat und Kaliumnitrat, liefern bei entsprechender Behandlung Rhodankalium[4]).

Düngerindustrie.

Wichtige Neuerungen in Bezug auf die Technik der Düngerfabrikation sind nicht bekannt geworden; als neu auftauchendes beachtenswerthes Material ist nur ein Phosphatguano zu nennen, welcher von der nahe bei der mexikanischen Küste liegenden Clipperton-Insel stammt und ein sandiges Pulver mit einem Gehalte von 78 Proc. $Ca_3P_2O_8$ darstellt[5]).

Nitratstickstoff. Die Geologie der chilenischen Salpeterablagerungen ist von A. Plagemann[6]) vom Standpunkte des Gährungschemikers aus beleuchtet worden; doch kann der Gedanke, dafs bei der Bildung der Nitrate in der Natur Mikroorganismen eine wichtige Rolle spielen, keinen Anspruch auf Neuheit machen, und hat speciell C. Ochsenius zur Erklärung der Entstehung des Salpeters an der südamerikanischen Westküste schon vor einer Reihe von Jahren eine ähnliche Hypothese wie

[1]) D. R.-P. 89811 v. 8. Juni 1895. — [2]) D. R.-P. 85492 v. 5. Mai 1895; s. aufserdem D. R.-P. 87813 v. 1. Febr. 1896. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 314. — [4]) Cyansaure Salze lassen sich aus Rhodansalzen direct durch Erhitzen der letzteren mit Eisenoxyd auf 400 bis 500° nach der Gleichung:



$$2KCNS + Fe_2O_3 = 2FeS + 2CNOK + O$$

erhalten. J. Tcherniac, D. R.-P. 89694 v. 8. April 1896. — [5]) A. Retter, Chem.-Ztg. 1896, S. 941. — [6]) Nach Chem. Centralbl. 1897, S. 125.

Plagemann aufgestellt, wenn er auch der Gegenwart von Mutterlaugesalzen eine mindestens ebenso grofse Bedeutung beilegte.

Die Gesammtproduction der chilenischen Salpeterfabriken betrug im Jahre 1895 28 654 105 span. Centner, während 26 844 797 span. Centner exportirt wurden. An dieser Exportziffer ist die Provinz Tarapaca mit 81,4 Proc., Antofagosta mit 10,8 Proc. und Copiapo mit 7,8 Proc. betheiligt. Von dem exportirten Quantum gingen 8 978 536 span. Centner nach Deutschland, welches der bei Weitem gröfste Salpeterconsument ist.

Ueber neue Lagerstätten von Natronsalpeter berichtet Zaracristi[1]), welcher in Columbien im Flufsgebiete des San Sebastiano salpeterführende Schichten von mäfsiger Mächtigkeit entdeckt hat. Dieses Vorkommen mufs schon im Hinblick auf seinen geringen Umfang (ca. 75 qkm) als wenig wichtig bezeichnet werden; bedenkt man ausserdem, dafs die salpeterführenden Schichten nur 1 bis 14 Proc. Nitrat enthalten, so erscheint es fraglich, ob sich die Ausbeutung dieser Lagerstätten lohnend erweisen kann.

Der schon früher in diesem Jahrbuche erwähnte Perchloratgehalt des Chilisalpeters hat sich nach einer Mittheilung von B. Sjollema[2]) speciell bei der Düngung von Roggen wiederholt in unliebsamer Weise geltend gemacht, indem bei Verwendung perchlorathaltender Sendungen aufser sonstigen anomalen Erscheinungen an der Pflanze die Samenbildung unvollkommen war und die Körner klein blieben.

Im Anschlufs an das von Sjollema beschriebene Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Perchlorat haben dann Erck[3]) sowie Winteler[4]) diesbezügliche Angaben gemacht und empfiehlt der Letztere zu diesem Zweck das Erhitzen der perchlorathaltenden Producte mit rauchender Salpetersäure im Druckrohr bei ca. 200° unter Zusatz von Silbernitrat.

Die Wirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Stickstoff und Wasserdampf, welche zur Bildung von Nitriten führt[5]), ist neuerdings von Losanitsch und Iovitschitsch[6]) mit demselben Resultat wie von Berthelot studirt worden; doch liegen Angaben über den Aufwand an elektrischer Energie, welcher zur Bildung eines bestimmten Quantums von Ammoniumnitrit erforderlich ist, zur Zeit noch nicht vor, so dafs ein Urtheil über die Bedeutung dieser synthetischen Methode für die Technik verfrüht sein würde.

Ammoniakstickstoff. Beim starken Erhitzen von Melasserückständen entstehen Gase und Dämpfe, welche, wie Vincent

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1896, S. 391. — [2]) Chem.-Ztg. 1896, S. 1002. — [3]) Chem.-Ztg. 1897, S. 10. — [4]) Ibid. 1897, S. 75. — [5]) Dieses Jahrb. 1894, S. 405. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 135.

schon vor einer Reihe von Jahren gezeigt hat, reich an organischen Stickstoffverbindungen sind. Behufs Gewinnung des gesammten Stickstoffs in Form von Ammoniak hat F. O. Matthiefsen[1]) vorgeschlagen, die flüssigen Producte über Contactkörper zu leiten, welche im Wesentlichen aus Alkalialuminat bestehen und durch Erhitzen von Bauxit mit Soda hergestellt werden, während W. und H. Pataky[2]) in derselben Absicht den Melasserückständen Thonerde beimengen und die Mischung dann zum Glühen erhitzen.

Nach einem hiervon völlig abweichenden Modus, nämlich durch Behandeln mit bestimmten Mengen von Wasserdampf, will C. Pieper[3]) den im Torf enthaltenen Stickstoff in Ammoniak überführen, wobei eine völlig stickstofffreie Kohle als Rückstand hinterbleiben soll.

Ob und inwieweit die erwähnten Verfahren zur praktischen Durchführung gelangt sind, entzieht sich vorläufig der allgemeinen Kenntnifs.

Organischer Stickstoff. Ueber die Fabrikation von stickstoffhaltenden Düngern aus Fäcalien, Thiercadavern etc. nach dem v. Podewils'schen Verfahren hat Th. Oppler[4]) in einem Bericht über die Bayerische Landesausstellung in Nürnberg Mittheilungen gemacht, aus welchen hervorgeht, dafs sich die Verarbeitung derartiger Abfallproducte, wenn auch nur langsam, mehr und mehr Bahn bricht.

Die Augsburger Fabrik verarbeitet jährlich ca. 10000 cbm Fäcalien auf sogen. Fäcalextract, welcher neben 3 Proc. Kali und 3 Proc. Phosphorsäure ca. 7,5 Proc. Stickstoff enthält.

Die Bestimmung des Stickstoffs in derartigen und ähnlichen Materialien erfolgt allgemein nach der Kjeldahl'schen Methode; unwesentliche Modificationen derselben sind neuerdings von V. Schenke[5]) und von H. Causse[6]) beschrieben worden.

Schliefslich ist noch zu erwähnen, dafs H. Mehner[7]) als neues Düngemittel das Stickstoffsilicium vorgeschlagen hat, welches den gewöhnlichen Stickstoffdüngern gegenüber den Vortheil einer nachhaltigeren und gleichmäfsigeren Wirkung besitzen soll.

Phosphorsäuredünger. Zuverlässige Ziffern über Production und Consum an Phosphoriten, Knochenmehlen und Superphosphaten im Deutschen Reiche für 1896 liegen bis jetzt nicht vor; dagegen ist festgestellt, dafs im Jahre 1895 2780460 Doppelcentner natürlicher phosphorsaurer Kalk importirt und ca. 300000 Doppelcentner Phosphorit im Inlande gefördert wurden. Berück-

---

[1]) D. R.-P. 89147 vom 21. Febr. 1895. — [2]) D. R.-P. 86400 vom 1. Juli 1894. — [3]) D. R.-P. 87061 vom 28. Juni 1894. — [4]) Chem. Industrie 1896, S. 378. — [5]) Chem.-Ztg. 1896, S. 1032. — [6]) Bull. soc. chim. de Paris [3] 18, 636. — [7]) D. R.-P. 87498 vom 15. Juni 1895.

sichtigt man, dafs aufser den genannten Materialien auch noch beträchtliche Mengen von Knochenmehl und -kohle zur Superphosphatfabrikation Verwendung finden, so erhellt die grofse Bedeutung dieses Industriezweiges für den Absatz an inländischer Schwefelsäure von selbst[1]).

Was die statistischen Ziffern für die Thomasschlacke anbelangt, so betrug der gesammte Import an Thomasschlacken im gleichen Jahre 915914 Doppelcentner, wogegen die Gröfse der inländischen Production vom Referenten nicht ermittelt werden konnte.

Der gröfste Theil der auf die einzelnen Phosphorsäuredünger bezüglichen Publicationen hat mehr oder weniger weitgehende Modificationen bekannter analytischer Methoden zum Gegenstande, auf welche näher einzugehen im Rahmen dieses Werkes nicht thunlich erscheint[2]).

Von allgemeinerem Interesse ist eine in drei Abschnitte zerfallende Abhandlung von O. Förster[3]) über die Beziehungen zwischen Citratlöslichkeit und Bodenlöslichkeit der Phosphorsäure mit besonderer Berücksichtigung der Thomasschlacken. In dem ersten Abschnitte werden die Grenzen der Anwendung der Citratmethode erörtert und macht der Autor insbesondere darauf aufmerksam, dafs verschiedene Verbindungsformen der Phosphorsäure, wie solche in den verschiedenen Phosphaten vorliegen, verschieden zusammengesetzte Citratlösungen erfordern. Von

---

[1]) Die Verwendung von Superphosphat vom deutschnationalen bezw. nationalökonomischen Standpunkte aus hat M. Uffelmann, Chem. Industrie 1896, S. 505, beleuchtet. — [2]) C. Meinecke, Kritische Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure, Chem.-Ztg. 1896, S. 108; s. ferner ibid. S. 276. Göltschke, Tabelle zur Berechnung von phosphorsaurer Magnesia auf Phosphorsäure, C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden. Pfeiffer, Bestimmung der Phosphorsäure in Präcipitaten, Landwirthschaftl. Versuchsstat. 1896, S. 357. Reitmair. Ueber die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure, Chem. Rundsch. 1897, S. 21. Hoffmeister, Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken, Chem.-Ztg. 1896, S. 305. Schmöger, Phosphorsäurebestimmung in Thomasschlacken, ibid. 497. Braun, Beziehungen zwischen Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in Knochenmehlen und Mehlfeinheit derselben, Chem. Industrie 1896, S. 219. Bryant, Trennung der unlöslichen Phosphorsäure der Knochen und anderer organischen Stoffe von derjenigen der Mineralphosphate in gemischten Düngern, Journ. Amer. Chem. Soc. 1896, p. 491. Gerlach und Passon, Die Bestimmung der leichtlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen, Chem.-Ztg. 1896, S. 87. Loges und Mühle, Th. Meyer, Arsenhaltende Schwefelsäure und Arsengehalt der Superphosphate als Fehlerquelle bei der Phosphorsäurebestimmung, Chem.-Ztg. 1896, S. 984 bezw. 1897, S. 23. Lasne, Bestimmung der Thonerde in Phosphaten, Bull. soc. chim. de Paris 1896, p. 146. Th. S. Gladding, Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten, Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 717, 721. L. de Koningh, Bestimmung des Wassers in Superphosphaten; im Auszuge: Chem. Centralbl. 1897, S. 205. — [3]) Chem.-Ztg. 1896, S. 391; s. aufserdem ibid. S. 131 und 1020.

großem Einfluß auf die Löslichkeit der Schlacken ist namentlich der Grad ihrer Hydratisirung und ist die Löslichkeit eine um so vollkommenere, je mehr sich die zu Grunde liegende Phosphorsäure dem höchsten Hydroxylirungsgrade näherte. Aus der Citratlöslichkeit der natürlichen Phosphate darf jedoch ein Rückschluß auf deren Werth nicht gezogen werden, weil hierfür die Eigenart des Bodens entscheidend ist. Es müssen deshalb in jedem einzelnen Falle Düngungsversuche angestellt werden.

In dem zweiten Abschnitt, welcher speciell die Citratlöslichkeit der Thomasschlacken zum Gegenstande hat, weist der Verfasser darauf hin, daß die von P. Wagner behauptete Uebereinstimmung zwischen der Citratlöslichkeit der Schlacken und den Ergebnissen von damit angestellten Düngungsversuchen nicht immer vorhanden ist, wie dies die von der Versuchsstation Halle ausgeführten Versuche deutlich beweisen. Er läßt jedoch die Frage, ob diese Differenzen durch den unzulänglichen Säuregehalt des Wagner'schen Ammoncitrats bedingt sind, vorläufig unentschieden.

Der dritte, dem Studium der wirksamen Bestandtheile der Thomasschlacke gewidmete Abschnitt enthält Angaben über das Mengenverhältniß, in welchem sich Kalk, Eisenoxyd, Phosphorsäure und Kieselsäure in dem Ammoncitratauszug finden, sowie über den Einfluß des Kieselsäuregehaltes der Schlacken auf den Grad ihrer Citratlöslichkeit bezw. ihres Wirkungswerthes. Die Annahme, daß beim Thomasproceß die Phosphorsäure nur in Folge der Gegenwart von Kieselsäure citratlöslich werde, hält der Autor nicht für zulässig, indem es auch Schlacken giebt, welche ihren verhältnißmäßig hohen Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure dem Umstande verdanken, daß diese Säure überwiegend in Form von Tetracalciumphosphat vorhanden ist [1]).

Glas, Cement und Materialien der keramischen Industrie.

Gläser und Glasuren. Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Rolle, welche das Aluminium in den Gläsern spielt, hat L. Appert [2]) gefunden, daß sich bis zu 8 Proc. der Kieselsäure durch Thonerde — unbeschadet des Schmelzbarkeitgrades des Glases — ersetzen lassen und daß bei Gegenwart von Thonerde der Kalk das Alkali theilweise vertreten kann. Appert empfiehlt nun, diese Resultate für die Fabrikation von ordinärem Flaschenglas nutzbar zu machen und die Thonerde in Form von Feldspath in den Glassatz einzuführen. Daß dieser Vorschlag auf

---

[1]) Zum Zweck des Aufschließens der Thomasschlacke empfiehlt E. Meyer D. R.-P. 80615 vom 6. Oct. 1894 einen Zusatz von Wasserglas oder Soda zu der noch flüssigen Masse. — [2]) Compt. rend. 122, 672.

Neuheit keinen Anspruch machen kann, bedarf kaum der Erwähnung [1]).

Auf die Fähigkeit des Selens und der Selenverbindungen, sich in der geschmolzenen Glasmasse zu lösen und dieser eine rothe Färbung zu ertheilen, ist schon früher aufmerksam gemacht worden [2]). Neuerdings hat nun G. Richter [3]) gezeigt, dafs sich das Selen auch zum Entfärben der Glasmasse verwenden läfst, wenn es derselben in sehr geringem Procentsatz zugefügt wird, und soll sich ein Verhältnifs von 1 bis 5 g Selen auf 100 kg Sand als zweckentsprechend erwiesen haben. Ein vollkommen farbloses Glas soll namentlich dann erzielt werden, wenn in den Glassatz zunächst die gewöhnlichen Entfärbungsmittel, wie Braunstein oder Salpeter, und dann das Selen gegeben werden.

Zur Herstellung gelb gefärbter Gläser läfst sich nach den Angaben von Otto N. Witt [4]) das Cerdioxyd benutzen, indem dieses Oxyd schon in Mengen von 1 Proc. einem aus Soda, Marmor, Mennige, Sand und Borax zusammengesetzten Glassatz eine gelbe Färbung ertheilt, welche feuerbeständig ist und sich selbst bei starker Weifsgluth nicht verändert. Ob das Cer für den in Rede stehenden Zweck praktische Verwendung finden wird, läfst sich zur Zeit nicht beurtheilen; für die Herstellung von Steingutglasuren dürfte es nach der Ansicht des genannten Forschers ohne Interesse sein.

Von den über Glasuren vorliegenden Mittheilungen kann im Text nur eine solche von O. Emmerling [5]) erwähnt werden, welche die Zusammensetzung einer weifsen französischen Emaille zum Gegenstande hat. Die von Emmerling untersuchte Probe unterschied sich von den übrigen ihm bekannten weifsen Fabrikaten wesentlich durch das Fehlen von Zinnoxyd und von Borsäure. Dagegen enthielt sie 3,74 Proc. Arsensäure neben Bleioxyd, Kali und Kieselsäure, sowie Spuren von Kobaltoxyd. Wie dem Berichterstatter bekannt ist, werden arsenhaltige Emaillen von ähnlicher Zusammensetzung schon seit mehreren Jahren auch in südwestdeutschen Werken hergestellt und hauptsächlich zum Emailliren von Zifferblättern für Uhren etc. benutzt.

Die übrigen auf Glasuren bezüglichen Notizen sind untenstehend [6]) aufgeführt.

---

[1]) Jahrb. d. Chem. 1895, S. 335. — [2]) Ibid. 1894. S. 413. — [3]) D. R.-P. 88615 vom 13. Jan. 1835. — [4]) Chem. Industrie 1896, S. 157. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1549. — [6]) E. Anna, Fürstenwalder Glasursand, Thonindustrieztg. 1896, S. 519. Stockmeier, Ersatz von Quarz oder Sand durch Infusorienerde bei der Herstellung von Glasuren, Sprechsaal 1896, S. 498. H. Mäckler, Aventuringlasuren, Thonindustriezeitung 1896, S. 207, 219. J. Knett, Eisenglanz als Anflug an gesalzenen Thonwaaren, ibid. S. 495. Matte Farbglasuren, Sprechsaal 1896, S. 937. Bleifreie Glasuren für Steingut, ibid. S. 157.

Cement und andere Mörtelmaterialien. Der Export an deutschem Cement betrug im Jahre 1895 4249414 Doppelcentner, wovon der gröfste Theil nach den Vereinigten Staaten, nach Brasilien, nach Australien, nach den Niederlanden und nach der Schweiz verfrachtet wurde. Im verflossenen Jahre ist die Ausfuhrziffer erheblich gewachsen; doch liegen zuverlässige Angaben über die Höhe derselben noch nicht vor.

In der Fabrikation des Cements sind Neuerungen von Belang nicht zu verzeichnen [1]).

Auch die Prüfungsmethoden für das fertige Product haben keine Aenderungen erfahren und sind die auf die Cementkochprobe bezüglichen Mittheilungen Erdmenger's [2]) vorläufig nur akademischer Natur.

Von grofsem praktischen Interesse ist eine Beobachtung von Stutzer [3]), nach welcher stark kohlensäurehaltendes Wasser auf mit Portlandcement hergestelltem Beton eine schnell zerstörende Wirkung ausübte. Die Ursache war lediglich in der freien Kohlensäure zu suchen, welche den Kalk als Bicarbonat löste und wegführte [4]).

Ueber die Genesis der Puzzolane hat W. Michaelis (Chemiker-Zeitung 1896, S. 1024) eine Studie veröffentlicht, auf welche hierdurch verwiesen wird, da sie sich nicht auszugsweise wiedergeben läfst.

Unter den sonstigen Mörtelmaterialien findet der Gyps seit einiger Zeit eine steigende Verwendung in der Baupraxis. Nachdem von der Firma A. u. O. Mack in Ludwigsburg schon seit einiger Zeit die Herstellung sogen. „Gypsdielen" mit Erfolg aufgenommen worden war, hat neuerdings L. Mack [5]) gezeigt, dafs der hydraulische, nur sehr langsam abbindende Gyps, wie er durch starkes Glühen von gewöhnlichem Gyps bis zum völligen Verjagen des Krystallwassers erhalten wird, durch Anrühren mit

---

[1]) Der Vorschlag von L. Mack, Liasschiefer durch Behandeln mit Chloralkalien und Wasserdampf in der Glühhitze aufzuschliefsen und dadurch zur Cementfabrikation geeignet zu machen, D. R.-P. 86204 vom 26. Sept. 1893, hat nur eine locale Bedeutung. Die Angaben von Erdmenger, Thonindustrieztg. 1896, S. 516 und 757, dafs Portlandcement, welcher viel freien Kalk enthält und deshalb zum Treiben neigt, durch Zusatz von löslicher Kieselsäure enthaltenden Abfallproducten verbessert werden kann, ist zu allgemein gehalten, als dafs sich die Tragweite derselben danach beurtheilen liefse. — [2]) Thonindustrieztg. 1896, S. 2, 360. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 317. — [4]) Die Untersuchungen von Haas und Graw, Thonindustrieztg. 1896, S. 535, über die Wirkung von Magnesia auf die Härte von der Kälte ausgesetztem Cement können nicht als abgeschlossen betrachtet und daher hier nicht weiter berücksichtigt werden. — [5]) Ueber hydraulischen Gyps (Cementgyps) und über das sogen. Alaunisiren des Gypses von Ludwig Mack, Stuttgart, Konrad Wittwer, 1896.

verdünnten Lösungen von Alkalisulfaten[1]) zum raschen Erhärten gebracht werden kann[2]).

Soviel sich auf Grund einer etwa einjährigen Beobachtung von aus Mack'schem Cementgyps bestehenden und im Freien aufgestellten Baudecorationen, Verputz etc. beurtheilen läfst, besitzt das Material eine hervorragende Festigkeit und Wetterbeständigkeit, so dafs es geeignet erscheint, den Roman- oder Portlandcement überall da zu ersetzen, wo es sich nicht um Arbeiten unter Wasser handelt.

Literatur: Carl Schoch, Die moderne Aufbereitung und Werthung der Mörtelmaterialien; Berlin, Verlag der Thonindustriezeitung 1896.

Materialien der keramischen Industrie. Während sich die im Laufe des Berichtsjahres bekannt gewordenen Untersuchungen von centraleuropäischen Thonen und Gesteinsarten nur auf vereinzelte Fundstätten beziehen[3]), liegen über die Thone Süd- und Nordrufslands zusammenhängende Arbeiten von Siemiatschenski[4]) und von Aleksiejew[5]) vor, aus welchen hervorgeht, dafs in mehreren Gouvernements Thone vorkommen, deren Zusammensetzung derjenigen des reinen Kaolins, $Al_2O_3\,2\,SiO_2 + 2\,H_2O$, sehr nahe kommt. In Folge des Fehlens von Eisenoxyd sind diese Thone rein weifs und besitzen aufserdem viele derselben einen hohen Grad von Feuerfestigkeit. Trotz ähnlicher chemischer Zusammensetzung weichen jedoch die Thone verschiedener Fundstätten in ihrem physikalischen Verhalten weit von einander ab, eine Erscheinung, welche Siemiatschenski durch die verschiedene Gröfse der sie bildenden Theile zu erklären sucht. Nach diesem Forscher sind die charakteristischen Eigenschaften der Thone nur durch den Feinheitsgrad der sie zusammensetzenden Minerale bedingt und gehören nicht ausschliefslich dem hydratisirten Thonerdesilicat an. Die Eigenschaft, sich mit Wasser und einigen anderen Flüssigkeiten zu einem plastischen Teige verarbeiten zu lassen, soll allen Partikelchen unter 0,001 mm Durchmesser eigen sein, und will deshalb der genannte Autor unter dem Namen „Thon“ jede Mineralart begriffen wissen, welche eine plastische Masse bilden kann. Die Richtigkeit der Ansicht, dafs die Plasticität wenigstens bei den Thonen von dem Feinheitsgrade

---

[1]) Die Thatsache, dafs stark gebrannter Gyps bei Gegenwart von Alaun ein rasch abbindendes Product darstellt, ist schon früher von Elsner beobachtet worden. — [2]) Die Chloride der Alkalien üben schon in geringen Mengen einen ungünstigen Einflufs auf das Abbinden und Erhärten des hydraulischen Gypses aus. — [3]) Thon von Hettenleidelheim, Sprechsaal 1896, S. 985. Putschirner Thon, ibid., S. 104. Quarz von Limburg, ibid., S. 329. Saarauer Rohkaolin, Thonindustrieztg. 1896, S. 819. Kalklager von Nossentin, ibid., S. 871. — [4]) Chem.-Ztg., Rep. 1896, S. 262. — [5]) Ibid., S. 261.

der Partikelchen abhängig ist, glaubt Aleksiejew dadurch bewiesen zu haben, dafs nichtplastischer Thon durch Verreiben in einem Achatmörser formbar gemacht werden konnte. Bemerkenswerth ist noch eine Angabe des zuletzt genannten Autors, nach welcher er in allen von ihm untersuchten Thonen merkliche Mengen von Titan nachzuweisen vermochte. Dafs auch Vanadin, und zwar in Mengen bis zu 0,3 Proc. unlöslicher Vanadinverbindungen, in vielen Thonen enthalten ist, hat Stolba[1]) gezeigt und zugleich darauf aufmerksam gemacht, dafs die salzigen Auswitterungen, welche sich hin und wieder auf frisch verwendeten Ziegeln zeigen, häufig nennenswerthe Mengen von Vanadinsäure einschliefsen.

Interesse beansprucht weiterhin noch eine Mittheilung von W. Hempel und W. Jeziersky[2]), welche sich auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines in Norwegen, Südtyrol und Nordamerika vorkommenden Gesteins, des sogen. Topfsteins beziehen. Der Topfstein besteht aus einem Gemisch von Talk, Chlorit und Dolomit und enthielt eine aus Norwegen stammende Probe auf 44,3 Proc. SiO_2, 3,4 Proc. CaO, 4,2 Proc. Fe_2O_3, 7,6 Proc. FeO, 4,3 Proc., Al_2O_3, 20,7 Proc. MgO, 4,7 Proc. Na_2O, 0,2 Proc. Cl und 10,6 Proc. H_2O. Das Gestein ist sehr weich und läfst sich durch Bearbeiten mit Schneidewerkzeugen leicht in die Form von Gefäfsen, Platten etc. bringen, welche nach dem Brennen der Einwirkung schmelzender Alkalien und Schwefelalkalien sehr gut widerstehen. Es ist den genannten Autoren gelungen, aus einem Gemenge von Lehm mit Stafsfurter Magnesia oder Dolomit Steine herzustellen, welche ebenso haltbar sind, wie die natürlichen. Dieser Erfolg erscheint sehr beachtenswerth, da bislang die Beschaffung eines zum Auskleiden von Schmelzöfen für Schwefelalkalien brauchbaren Materials sehr schwierig war[3]).

In Bezug auf keramische Oefen liegen nur wenige Neuerungen vor. Erwähnenswerth ist jedoch eine von Diesener[4]) herrührende Construction, welche im Wesentlichen einen Kammerringofen mit überschlagender Flamme darstellt, sowie die variable Schrägfeuerung von Kraft[5]), welche die Röstfläche von direct befeuerten Brennöfen jeden Moment dem Bedürfnifs des Betriebes anzupassen erlaubt.

Auf die sehr bedeutenden Vorzüge, welche der Diesener-Ofen gegenüber dem Mendheim'schen Gaskammerofen bietet, ist bei Gelegenheit der 16. Generalversammlung des Vereins deutscher Fabriken feuerfester Producte von mehreren Seiten hingewiesen

---

[1]) Chem. Centralbl. 1897, S. 121. — [2]) Chem. Industrie 1896, S. 179. — [3]) Vielleicht eignet sich das natürliche Gestein in Folge seiner Alkalibeständigkeit auch direct zur Herstellung von Diaphragmen für elektrolytische Zwecke. — [4]) Dingl. polyt. Journ. 302, 103. — [5]) D. R.-P. 79015.

worden[1]), während die mittelst der Kraft'schen Schrägfeuerung speciell bei Muffelglasuröfen etc. erzielte Brennstoffersparnifs durch dem Referenten bekannte Firmen verbürgt ist.

Ueber das Verhalten chloridhaltender Thone beim Brennen liegen Angaben von H. Günther[2]) vor, aus welchen hervorgeht, dafs das Chlor der Alkalichloride im Brennofen in Form von Salzsäure vollständig entweicht. Günther hat aufserdem darauf aufmerksam gemacht, dafs beim Brennen pyrithaltende Thone immer beträchtliche Mengen von Sulfaten (insbesondere Calciumsulfat) entstehen, auch wenn vollkommene schwefelfreie Brennstoffe zur Verwendung kommen.

In nahem Zusammenhange mit dem Gypsgehalt derartiger Ziegel steht die Beobachtung[3]), dafs daraus hergestelltes Mauerwerk häufig schon nach kurzer Zeit Efflorescenzen zeigt, während die betreffenden Ziegel vor ihrer Vermauerung lange Zeit der Einwirkung der Atmosphärilien ausgesetzt sein konnten, ohne dafs sich Ausblühungen bemerkbar gemacht hätten. Die Ursache dieser im Wesentlichen aus Alkalisulfat bestehenden Auswitterungen ist ausschliefslich auf eine Umsetzung zwischen dem Gyps der Ziegel und den Alkalien des Mörtels zurückzuführen, da andere Ziegel bei Verwendung desselben Mörtels keine Auswitterungen ergaben.

Analyse. Zur Bestimmung der Alkalien in feuerfesten Materialien, wie Thon, Silicasteine, Cowpersteine etc., hat C. Reinhardt[4]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches verhältnifsmäfsig schnell zum Ziele führt. Dasselbe besteht darin, dafs man das fein gepulverte Material zunächst mit Flufssäure unter Zusatz von Schwefelsäure erhitzt, um Kieselsäure und Borsäure zu verflüchtigen. Dann nimmt man den Rückstand in Wasser auf, wobei das Baryum und ein Theil des Calciums zurückbleiben. Hierauf versetzt man das Filtrat mit Ammoniak, um Aluminium und Eisen auszufällen, und giebt dann behufs Oxydation des Eisens und Abscheidung des Mangans Wasserstoffsuperoxyd zu. Von dem auf ein bestimmtes Volumen verdünnten Filtrat wird ein Bruchtheil abgedampft. Den nach dem Glühen hinterbleibenden Rückstand löst man in verdünnter Salzsäure und fällt aus der Lösung den Rest des Calciums mit Ammonoxalat. Der nach dem Abdampfen des Filtrats hinterbleibende Rückstand enthält nach dem Glühen nur noch die Sulfate des Magnesiums, Kaliums und Natriums, welche in bekannter Weise getrennt werden.

---

[1]) Protokoll für die 16. ordentliche Generalversammlung des Vereins deutscher Fabriken feuerfester Producte am 25. Febr. 1896 in Berlin. R. F. Funke, Berlin 1896. — [2]) Thonindustrieztg. 1896, S. 600. — [3]) H. Günther, ibid., S. 583. — [4]) Stahl und Eisen 1896, S. 448.

Literatur. Hecht und Cramer, Seger's gesammelte Schriften, Verlag der Thonindustrie-Zeitung, Berlin 1896.

Baumaterialienkunde, Internationale Rundschau über Alles, was natürliche und künstliche Baumaterialien betrifft. Organ des internationalen Verbandes für die Materialprüfung der Technik. Herausgegeben und redigirt von Professor H. Gieſsler in Stuttgart. I. Jahrgang 1896; Stuttgart, Stähle und Friedel.

Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Von

M. Märcker und W. Naumann.

1. Zuckerfabrikation.

Landwirthschaftliches. Ein neues Licht über den Assimilationsprocefs im Pflanzenorganismus hat die geistvolle Hypothese v. Baeyer's[1]) verbreitet. Derselbe nimmt an, dafs das erste Assimilationsproduct der Kohlensäure der Ameisensäurealdehyd oder Formaldehyd sei. Der Formaldehyd ist eine der reactionsfähigsten Verbindungen. Seine Aldehydnatur befähigt ihn in hervorragender Weise zur Bildung von Polymerisationsproducten, welche in Form von Zuckerarten auftreten, die alsdann das Material zur Bildung höher constituirter Kohlehydrate, nämlich von Dextrin und Stärke liefern. Diese Hypothese verknüpft Mittelstädt[2]) mit einer Thatsache, welche von Nobbe schon 1870 auf Grund seiner physiologischen Untersuchungen aufgefunden worden ist. Nobbe bewies nämlich, dafs eine Pflanze bei Zufuhr aller sonst nöthigen Nahrungsstoffe, aber unter Vorenthaltung von Kali, nicht im Stande sei, Stärke zu bilden. Die Anwesenheit von Kali ist somit von fundamentaler Bedeutung für den Assimilationsvorgang. Nun ist aber bekannt, dafs die Condensation des Formaldehyds zu Glycose bei Anwesenheit von starken Basen aufserordentlich leicht erfolgt und somit scheint die Nobbe'sche Entdeckung ein weiteres Beweismittel für die Richtigkeit der v. Baeyer'schen Auffassungsweise zu enthalten.

Ueber die Nothwendigkeit einer reichlichen Kalidüngung für die Zuckerrüben hat sich Märcker schon des Oefteren geäufsert und diesbezügliche Versuche angestellt, welche die unentbehrliche Mit-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 3, 68 (1870). — [2]) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 7, 37 (1896).

hülfe des Kalis bei der Zuckerbildung bewiesen. In jüngster Zeit wies auch Hollrung[1]) darauf hin, dafs speciell für Sandboden das Kali unentbehrlich sei. Auf lehmigen und thonigen Rübenböden kann nur der specielle Versuch entscheiden, ob in Summa ein Erfolg zu verzeichnen ist. Da hierbei eine Erhöhung des Nichtzuckergehaltes eintritt, die an und für sich belanglos ist, die Beschaffenheit des Nichtzuckers aber das Ausbringen des Zuckers erschwert und diesen selbst salzreicher gestaltet, ist die Forderung berechtigt, dafs bei der Frage, ob in einem speciellen Falle eine Kalidüngung angebracht ist, auch erwogen wird, ob der einerseits durch den Mehrertrag an Gewicht und event. an Zucker erzielte Nutzeffect nicht andererseits vielleicht durch die schwierigere Ausbringbarkeit und Salzerhöhung illusorisch gemacht wird.

Versuche zur Bekämpfung der Nematoden, der bekannten und gefürchteten Parasiten der Zuckerrüben, mittelst Gaswassers hat Stift[2]) angestellt und kommt zu folgenden Schlüssen: Das Gaswasser in verdünnter sowie unverdünnter Form, in landwirthschaftlich ausführbarer Menge in den Ackerboden gebracht, ist ohne jeden Einflufs auf die Lebensthätigkeit der Rübennematoden. Das rhodanhaltige unverdünnte Gaswasser wirkte direct schädlich auf die Vegetationskraft und auf das Wachsthum der Pflanzen, aber auch das rhodanfreie hat zu Resultaten geführt, die seine Anwendung in der Praxis direct verbieten. Im Allgemeinen ist das Gaswasser zur Vernichtung der Rübennematoden vollständig unbrauchbar; dasselbe bringt nicht nur keinen Nutzen, sondern ist sogar im Stande, auf dem betreffenden Felde unberechenbaren Schaden zu verursachen.

Fabrikation, Saftgewinnung. Aus einem Bericht über den jetzigen Stand des Betriebes der Zuckerfabriken soll Folgendes hervorgehoben werden: Alle deutschen Zuckerfabriken arbeiten jetzt mit Diffusion, und da bei diesem Verfahren Neuerungen seit Jahren kaum vorgenommen sind, so giebt auf Anfragen nur eine Fabrik an, dafs sie nach dem Heckmann'schen Verfahren arbeitet. Interessanter sind die Angaben über die Scheidung und Saturation. Es arbeiten nämlich, soweit die Angaben gemacht sind, mit Trockenkalk 144 Fabriken, mit Kalkmilch 142, mit Sacharat 25, nach Kuthe-Anders 3 Fabriken. Danach sind die Anhänger der Trocken- und der Nafsscheidung ungefähr in gleicher Zahl vorhanden. Bei Versuchen, die Köhler[3]) anstellte, ergab sich, dafs trocken (d. i. mit Aetzkalk) geschiedene Säfte stets mehr organischen Nichtzucker und geringere Reinheit hatten,

[1]) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 15, 36 (1896). — [2]) Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 24, 988 durch N. Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 9, 36. — [3]) Centralbl. f. d. Zuckerind. d. Welt 4, 7 (im Folgenden abgekürzt bezeichnet Centralblatt).

als die mit Kalkmilch geschiedenen. Rydlewsky bestätigt die von Köhler gefundenen Resultate. Diesen Versuchen gegenüber weist Claafsen darauf hin, dafs die Trockenscheidung mit gutem und nachhaltigem Erfolge in vielen Fabriken ausgeübt wird und dafs sich daselbst niemals Uebelstände, wie sie Köhler und Rydlewsky gefunden haben, gezeigt haben. Wolfien[2]) bemerkt dazu, dafs die Nachtheile bei Anwendung von trockenem Aetzkalk ganz bedeutend sind, während die bei der Kalkmilchscheidung auftretenden ganz geringfügig sind. Allerdings können Verbesserungen des Trockenscheidungsverfahrens, wie sie z. B. Claafsen angiebt, einige der Uebelstände heben oder doch wenigstens herabmindern.

Baudry[3]) berichtet über sehr günstige Erfolge bei Verwendung der Elektrolyse zur Reinigung der Säfte. Die Elektrolyse fällt beinahe dreimal mehr stickstoffhaltige Stoffe als die gewöhnliche Scheidung, sie wirkt mit Kalk zusammen auf die stickstoffhaltigen organischen Stoffe ein, die gemeinschaftlich durch kleine Mengen Kalk und Elektrolyse erzielte Reinigung ist noch viel kräftiger, als die ausschliefslich durch grofse Mengen Kalk erhaltene. Die elektrolysirten Säfte enthalten weniger stickstoffhaltige zur Bildung von organischen Kalksalzen geeignete Stoffe, deshalb werden das Kochen und die Verdampfung leichter vor sich gehen und die Säfte bei ihrem Eintritt in die ersten Körper der Verdampfapparate weniger schäumen. Die Elektrolyse mit Kalk zusammen angewendet (sie kann ihn jedoch nicht ganz ersetzen) giebt wirkliche Vortheile, sie gestattet eine schnellere Arbeit bei der Saftreinigung, welche auch besser ist und gleichzeitig eine höhere Ausbeute ergiebt. Im Ganzen genommen ist die Elektrolyse eine gute Mithülfe.

Concentration. Für ein richtiges Verkochen ist die Filtration der Dicksäfte eine wichtige Vorbedingung. Jedoch giebt es häufig Säfte von einer Beschaffenheit, dafs sie nicht oder nicht klar filtrirbar sind. Als eine Ursache schwer filtrirbarer Säfte wird der Fettgehalt derselben angegeben. Man wird daher die Zugabe von Fett in die Verdampfapparate, um das Schäumen zu verhüten, möglichst beschränken müssen. Der vielfach zur Filtration empfohlene Zusatz von Holzmehl oder eines Gemisches von Holzmehl und Kieselguhr hat sich in einigen Fällen als wirksam erwiesen. Jedoch ist eine Warnung Siegert's zu beachten, dafs es Holzmehlsorten giebt, durch welche die Alkalität der Säfte vermindert wird. Ueber schlechtes Verkochen im Vacuumapparat berichten Pfeiffer und Mügge[3]); die Füllmassen liefsen sich

---

[1]) Centralblatt 4, 710. — [2]) Neue Zeitschr. f. Z. 36, 238. — [3]) Centralblatt 4, 341.

immer dann schlecht verkochen und ergaben dann nur geringe Ausbeuten, wenn Rüben verarbeitet wurden, die stark mit Stickstoff oder mit Chilikopfdüngung gedüngt sind. [Märcker[1]) empfiehlt eine rationelle Kopfdüngung unter der Voraussetzung, dafs sie nicht zu spät angewandt wird, und warnt vor übertriebener Stickstoffdüngung, spec. Kopfdüngung.] Die Ursachen dieser schlechten Resultate glauben Pfeiffer und Mügge in der Art des Nichtzuckers suchen zu müssen, jedoch haben sie darüber weiter keine Versuche angestellt, auch nicht angegeben, ob in den Säften ein gröfserer Gehalt an Kalksalzen vorhanden war, der ja von einigen Seiten als Ursache des schlechten Kochens angesehen wird. Polster[2]) allerdings konnte keinen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Kalksalzen und der Art des Verkochens feststellen. Auf das bessere oder schlechtere Verkochen wird aber nicht nur die Beschaffenheit der Säfte, sondern auch die Construction des Kochapparates erheblichen Einflufs haben. Nach Ehrhardt's Ansicht entspricht der Vacuumapparat von Greiner am besten den von ihm angeführten Ansprüchen.

Um beim Verkochen der Säfte möglichst gutes und gleichmäfsiges Korn zu erzielen und das Verkochen zu beschleunigen, ist es nöthig, den Säften oder Füllmassen eine gleichmäfsige Bewegung in den Kochapparaten zu geben. Claafsen[3]) will dies erreichen dadurch, dafs er in den untersten Theil der in gewöhnlicher Weise beheizten Kochapparate durch gelochte bezw. geschlitzte Schlangenrohre, event. getrockneten oder schwach überhitzten Dampf von höherer Spannung, als sie im Kochraum herrscht, einführt.

Verarbeitung der Füllmasse. In jeder Phase der Füllmassenverarbeitung hat man nach Claafsen[4]) eine ganz bestimmte Concentration des die Krystalle umgebenden Syrups einzuhalten. Die Concentration wird am deutlichsten durch den Uebersättigungscoëfficienten dargestellt; d. h. durch den Vergleich des Verhältnisses zwischen Zucker und Wasser in den Syrupen mit dem Verhältnifs zwischen Zucker und Wasser in reinen gesättigten Zuckerlösungen bei der gleichen Temperatur. In Syrupen von gröfserer Reinheit soll dieser Coefficient nicht gröfser als ca. 1,2 sein, je unreiner die Syrupe werden, desto gröfser kann der Coëfficient werden, ohne dafs man die Bildung neuer kleiner Krystalle zu befürchten hat.

Nach Claafsen[5]) sind die allgemeinen und für jedes Verfahren erforderlichen Voraussetzungen für eine gute Füllmassen-

[1]) Jahrb. d. Versuchsst. Halle 1895, S. 32. — [2]) Centralblatt 1896, S. 342. — [3]) Neue Zeitschr. f. Rübenz. 37, 20. — [4]) Centralblatt 1896, S. 317. — [5]) Centralblatt 1896, S. 867.

verarbeitung die folgenden: 1. Richtiges und langsames Verkochen der Füllmasse im Vacuum, nachdem der Dicksaft eingezogen ist, unter Zuzug geeigneter Menge Syrup, der bei der Kochtemperatur nicht gesättigt ist. 2. Einkochen der Füllmasse bis zu dem Punkte, wo der Syrup, der die Krystalle umgiebt, noch nicht zu stark übersättigt ist. Man soll den Uebersättigungscoëfficienten von 1,2 bis höchstens 1,3 nicht überschreiten. 3. Ausfüllen der Masse in geeignete Rührapparate mit Kühl- oder Anwärmevorrichtung, und derartig geleitetes Abkühlen, dafs der Uebersättigungscoëfficient des die Krystalle umgebenden Syrups nicht höher, sondern niedriger wird, dafs er also möglichst von 1,2 bis 1,3 auf 1,1 sinkt. 4. Aufhören mit der Koch- oder Rührarbeit, sobald die Reinheit des Syrups auf höchstens 70 gesunken ist; bei dunklen Füllmassen noch früheres Aufhören.

Von Vorschlägen zur Verarbeitung der Füllmassen sei ein Verfahren Manoury's[1]) erwähnt, bei welchem sich die ganze Krystallisation im Vacuumapparate vollzieht. Zum Vergleich sei das Steffen'sche Verfahren erwähnt, wobei ein systematisches Einziehen von Syrupen von immer tiefer sinkenden Reinheitsquotienten, die aber an Reinheit der Mutterlaugen der Füllmasse mindestens gleich sind, stattfindet; bei dem Verfahren Manoury's dagegen zieht man Syrupe ein, deren Reinheit geringer ist, als die der Mutterlauge der Füllmasse. [Das Verfahren Manoury's „Sucre et Mélasse“ wird überhaupt als kein neues Verfahren angesehen, sondern als eine Nacherfindung des im Jahre 1890 patentirten Verfahrens von Kuthe[2]).]

Sehr viel angewendet wird augenblicklich auch das Verfahren von Huch[3]). Bei diesem Verfahren wird die Füllmasse im Vacuum in normaler Weise hergestellt und dann in die sogen. Vacuum-Kochmaische gezogen. Hier wird zunächst Wasser zur Füllmasse gezogen, um die nach der Meinung des Erfinders vorhandenen feineren Krystalle aufzulösen, und dann die so verdünnte Masse unter Syrupzuzug langsam, wie im Vacuum, unter Rühren eingedampft. Wie man sieht, beruht dieses Verfahren auf der Voraussetzung, dafs in den eigentlichen Vacuumapparaten unrichtig gekocht wird, so dafs in den Füllmassen grofse Mengen kleiner neuer Kryställchen gebildet werden. Früher war es allerdings einmal Sitte, in den Vacuumapparaten recht schnell zu kochen; man beurtheilte sogar die Güte eines Kochapparates nach der Kürze der Zeit, in welcher ein Sud eingekocht werden konnte. Von diesem veralteten Standpunkte ist man aber doch schon lange zurückgekommen und wo richtig im Vacuum gekocht wird,

---

[1]) Centralblatt 1896, S. 1085. — [2]) Ibid. 1896, S. 151. — [3]) Ibid. 1896, Ref. von Claafsen, S. 867.

kann das Verfahren von Huch auch nicht die Vortheile bringen, die ihm nachgerühmt werden.

Degener und Greiner[1]) (Braunschweig) haben ein Verfahren zur Förderung der Krystallisation in Bewegung erfunden und arbeiten folgendermafsen: Das Krystallisationsgefäfs wird zeitweise um 180° gewendet, so dafs die ausgeschiedenen, zu Boden gesunkenen Krystalle die ganze Flüssigkeit durchwandern müssen und hierbei Gelegenheit haben, zu wachsen und die Lösung ärmer zu machen. Eine Abkühlung der Masse soll möglichst vermieden werden. Der Apparat mufs mit der Zuckermasse ganz angefüllt werden; ebenso empfiehlt es sich, das Gefäfs mit senkrechten Seitenwänden und möglichst flachem Boden und Decke zu versehen.

Consumzuckerarbeit. Von dem bekannten Schleuderverfahren zeichnet sich ein neues Verfahren von Putzeys[2]) zum Raffiniren von Rohzucker vortheilhaft dadurch aus, dafs bei ihm nur eine einfache Schleuderung stattfindet, ohne dafs hierdurch die Güte des erzielten Productes beeinträchtigt wird. Der Rohzucker wird zerkleinert und gesiebt, wobei man eine Ausbeute von ca. 30 Proc. sehr feinem Mehlzucker und ca. 70 Proc. Feinkornzucker erhält. Der Feinkornzucker wird nun mit einem zwischen 30 bis 70° Cels. hergestellten, concentrirten, wasserhell filtrirten Klärsel im Verhältnifs von etwa 70 Proc. zu 30 Proc. gedeckt und geschleudert; das so erhaltene, lockere und poröse Product wird je nach seinem Feuchtigkeitsgehalt mit 20 bis 30 Proc. Mehlzucker versetzt, in Formen mit auswechselbaren Holzunterlagen und darauf liegenden Metallplatten geprefst, welche letzteren ein Rissigwerden der darauf liegenden Zuckermasse beim Trocknen verhüten.

Als Deckmittel bei der Herstellung von Krystallzucker in Raffinerien benutzt Drost[3]) gereinigten Raffineriedicksaft, welcher entweder in der Centrifuge während des Deckens durch den zu deckenden Zucker oder durch Einwerfen von Füllmasse oder Rohzucker die erforderliche Concentration, entsprechend dem spec. Gew. 1,325 erhält, oder eine Zuckerlösung, welche durch Zusatz von gereinigtem Raffineriesaft hergestellt wird.

Melasseentzuckerung. Wohl's[4]) patentirtes Bleisaccharatverfahren unterscheidet sich von dem Kafsner'schen Verfahren nur in einigen untergeordneten Punkten. Für Rübenzuckermelassen sind 1 bis 2 Proc. KOH auf Melasse und 75 Proc. an reinem, schwefelgelbem Bleioxyd erforderlich. Von richtig gebranntem, regenerirtem Betriebsoxyd braucht man 80 bis 90 Proc. Dabei

---

[1]) Centralblatt 1896, S. 587. — [2]) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 37, 199. — [3]) Ibid. 36, 176 (1896). — [4]) Ibid. 37, Nr. 21.

wird ohne jedes Erwärmen innerhalb weniger Stunden der Zucker so vollständig gebunden, dafs die Lauge Linksdrehung zeigt. Enthält das verwendete Bleioxyd erhebliche Mengen von der rothen Modification, so ist ein entsprechend gröfserer Oxydüberschufs oder längere Zeitdauer für Vollendung der Reaction erforderlich. Das Rohsaccharat wird am besten mit einer Temperatur von 40 bis 50° filtrirt, mit Wasser von allmählich steigender Temperatur ausgewaschen, mit Zuckerlösung angerührt und kalt mit Kohlensäure saturirt, die erhaltene hellgelbe Zuckerlösung wird von Bleicarbonat abfiltrirt, und nach Beseitigung der in der Lösung vorhandenen Bleispuren auf weifsen Zucker verarbeitet. — Ueber das Verfahren Kafsner-Wohl äufsert sich ein Fachmann[1]: „Das Bleientzuckerungsverfahren gestattet bei einer äufserst kostspieligen Betriebseinrichtung, einem hohen Brennmaterialverbrauch, nicht leicht die Herstellung von sofort Consumzucker ergebenden Füllmassen und wird im Zusammenhange damit schlechte Ausbeuten liefern. Dieses Verfahren dürfte auch wegen der voraussichtlich schlecht zu verwerthenden Restmelassen, wegen der ganz bedeutenden Bleiverluste und endlich der gefährlichen Arbeit (Entbleiung) wenig Aussicht auf praktische Verwirklichung haben."

Nach Degener[2]) führt das Löblich'sche Verfahren den Ablauf vom I. Product in den Diffusionssaft zurück und reinigt ihn in demselben, der Reinigungseffect ist dadurch ein doppelter: durch die Gegenwart des Ablaufes wird die Rübensaftreinigung, durch die Gegenwart des Rübensaftes die Ablaufreinigung günstiger beeinflufst. Der Effect ist ein sehr hoher. Stutzer[3]) (Güstrow) erhielt hierbei Zucker von erster Qualität in Korn und Farbe und besserem Rendement, als bei Einwurf von krystallisirten Nachproducten zur ersten Füllmasse im Vacuum. Ein Hauptvorzug der Löblich'schen Arbeitsweise ist die Verminderung der Melasseproduction um die Hälfte. Durch die Ausscheidung von Nichtzuckerstoffen der Rübe und die bedeutend gröfsere Auskrystallisation des Zuckers in der ersten Füllmasse sind die Momente zur Verminderung der Melasse gegeben.

Abfallverwerthung. Strohmer und Stift[4]) berichten über den chemischen Reinigungseffect der Abwässerreinigungsanlage, System Proskowetz, in der Zuckerfabrik Sokolnitz. Die Abwässer werden beim Austritt aus der Fabrik mit Kalkmilch versetzt und vorerst in geräumige Absatzteiche behufs Sedimentation geleitet. Das so mechanisch reinere Wasser gelangt nun in gröfsere Erdgruben, wo durch Stagniren auch die feineren suspendirten Stoffe zum Absetzen kommen. Die in dieser Verdünnung weder

---

[1]) Centralblatt 1896, S. 680. — [2]) Ibid. 1896, S. 976. — [3]) Ibid. 1896, S. 840. — [4]) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 36, 280 (1896).

durch Kalk noch durch andere Mittel fällbaren organischen Stoffe werden durch Zersetzung, Oxydation an der Luft, beseitigt. Zu diesem Zwecke wird das noch alkalisch reagirende Wasser aus den Sedimentirgruben auf eine oberirdisch drainirte Ackerfläche geleitet und von hier gelangt das durch die Drains ablaufende, schwach alkalisch bis neutral reagirende Wasser auf Rieselwiesen, wo die Oxydation eine fast vollständige ist. Die nun wieder durch Kalkwasser fällbaren letzten organischen Reste werden durch eine Filtervorrichtung oder durch Absetzen zurückgehalten und jetzt gelangt das vom Niederschlage befreite Wasser in den öffentlichen Ablauf oder kann wiederum in die Fabrik zurückgeleitet werden.

Zwei Kopenhagener Chemiker, Clausen und Friderichsen, stellen eine Mischung von Melasse mit Blut für Fütterungszwecke dar, welche einerseits gestattet, das sonst vielfach verloren gehende Blut auszunutzen, da es durch die Melasse vor Verderben geschützt wird und andererseits auch die Melasse in ihrer Futterwirkung vortrefflich ergänzt. Das neue Futtermittel, welches mit den werthvollen Eigenschaften des Blutes auch die der Melasse verbindet, wird von grofsem Nahrungswerthe sein. Das Blut ist bei der Ernährung ebenso werthvoll wie Fleisch, und da etwa 400 Millionen Pfund Futtermittel jährlich in Dänemark eingeführt werden, hat das Blutfutter ein grofses Absatzfeld.

Untersuchung. Eine neue Reaction der Saccharose, die zu ihrem qualitativen Nachweis dienen kann, verdanken wir Papasogli[1]). Wenn man einer wässerigen Zuckerlösung einige Tropfen einer Kobaltnitratlösung und Natronlauge in geringem Ueberschufs zusetzt, so erhält man eine tief amethyst-violette Färbung, die ziemlich beständig ist. Dextrose giebt unter gleichen Verhältnissen eine Blaufärbung, die schnell in schwaches Schmutziggrün übergeht.

Becker[2]) hat wiederholt recht bedeutende Unterschiede zwischen heifser Alkohol- und Wasserdigestion des Rübenbreies gefunden. Dies veranlafste ihn, Rüben nach beiden Methoden zu untersuchen, durch Vorversuche wurde ermittelt, dafs für das Normalgewicht Brei bei der Alkoholdigestion 3 ccm, bei der Wasserdigestion 12 ccm Bleiessig zur Ausfällung der Nichtzuckerstoffe erforderlich waren. Bei den Vergleichsuntersuchungen hat die Wasserdigestion stets höhere Zahlen ergeben, theilweise mehr als 1 Proc. über Alkoholdigestion. Becker zieht daraus den Schlufs, dafs die Wasserdigestion nur mit Vorsicht anzuwenden sei und öfter, am besten täglich, durch Alkoholdigestion controlirt werden müsse.

---

[1]) Centralblatt 1896, S. 170. — [2]) Ibid. 1896, S. 888.

Den Einflufs der Temperatur auf die Polarisation der Zuckerlösungen hat Sachs[1]) geprüft und dabei die früher von Wartze u. A. gefundenen Resultate bestätigen können. Wenn man eine Rohzuckernormallösung bei verschiedenen Temperaturen polarisirt, so beträgt die Polarisationsdifferenz fast genau 0,1° pro 2° C. nach oben abnehmend, während die durch die Ausdehnung der Flüssigkeit bewirkte Volumenveränderung nur etwa 0,04 pro 2° C. betragen kann. Eliminirt man letztere, indem man bei gleicher Temperatur auffüllt und polarisirt, so werden die Polarisationsänderungen viel kleiner, zwischen 15 und 25° C. beispielsweise 0,2°, immerhin noch genug, um die zwischen zwei competenten Untersuchern häufig beobachteten Differenzen theilweise aufzuklären.

Als gute Antiseptica zur Conservirung von Saftproben zur Analyse hat Pellet[2]) bereits früher den Bleiessig und das Sublimat empfohlen. Neuerdings hat er sie mit zwei anderen, dem in letzter Zeit so viel empfohlenen Formaldehyd und einer 40 procentigen Lösung von Kieselfluorquecksilber verglichen. Der Bleiessig erwies sich als bestes Conservirungsmittel; auch Kieselfluorquecksilber wirkt eine Reihe von Tagen; Sublimat, $^1/_{10000}$ des Saftes in Krystallform conservirte mindestens 24 Stunden, Formaldehyd bewährte sich nicht. Für die Praxis verdient das Sublimat den Vorzug, da dadurch das Volumen des Saftes nicht verändert und der geringen Dose wegen die Zusammensetzung nicht merklich beeinflufst wird.

Ein „angewandter" Chemiker des vorigen Jahrhunderts.

„Es ist wohl kein Jahrhundert an chymischen Schriftstellern reicher gewesen als gegenwärtiges und es gehet der Chymie wie der Arzneykunst: „fingunt se Chymicos omnes". Der Staatsmann, der Financier, der Barbier und Feldscheer, der Bierbrauer und Branntweinbrenner, der Färber, der Gerber, die alte Frau, der Kohlenträger und Holzhacker, ja auch der Projectmacher (o! welcher klägliche Name), sind kühn genug, sich unter die Chymisten zu rechnen." Mit diesen beweglichen Worten leitet Dr. J. G. Lehmann die von ihm 1761 besorgte Herausgabe der „Schriften" jenes „Chymicus" ein, dessen Andenken dieser Vortrag v. Lippmann's[3]) gewidmet ist.

Der Verfasser genannter „Schriften", die nach Lehmann's Versicherung „wirklich reelle Sachen enthalten und daher alle Zeit ihren Werth bewahren werden, während sich so viele andere in kurzer Frist zu Maculatur verwandeln", ist Andreas Siegmund

[1]) Centralblatt 1896, S. 888. — [2]) Ibid. 1896, S. 933. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 380.

Marggraf. Er wurde 1709 als Sohn des Hofapothekers Marggraf zu Berlin geboren. Er erhielt seine Bildung in Berlin, Strafsburg, Halle und Freiberg i. S.; wurde 1738 Mitglied der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften und 1760 zum Director ihrer physikalisch-mathematischen Classe ernannt. Nach aufsen wenig hervortretend, lebte er Jahrzehnte lang ausschliefslich der Wissenschaft und seinen Schülern, unter denen namentlich Achard zu nennen ist, dessen Thatkraft und Energie der wichtigsten Entdeckung (Rübenzuckerfabrikation) seines Lehrers später zur ersten praktischen Durchführung verhalf; allmählich wurde Marggraf's Name in ganz Europa bekannt und der Träger dieses Namens durch verschiedene Auszeichnungen geehrt. Er starb 1782. — Seine Arbeiten sind meist in lateinischer oder französischer Sprache erschienen, nur schwierig liefs er sich bereden, eine deutsche Gesammtausgabe zu veranstalten. Nach langem Bedenken und Zögern erschien 1761 unter dem Titel „Chymische Schriften“ der erste Band, herausgegeben von Lehmann, und 1767 der zweite Band von De Beausobre. Die Sprache dieser Schriften ist einfach und sachlich, aber noch ganz erfüllt von mittelalterlichen Bezeichnungen und Kunstausdrücken, und daher oft nicht leicht zu lesen und zu verstehen. Aus der Schule Stahl's, des Vaters des „Phlogistons“, hervorgegangen, blieb Marggraf auch sein Leben lang ein treuer Anhänger der phlogistischen Theorie und obwohl er deren Mängel keineswegs ganz verkannte, so schien sie ihm doch zur Erklärung aller wesentlichen Thatsachen ausreichend. Seine Arbeiten erstrecken sich über die verschiedensten Gebiete der anorganischen, organischen und analytischen Chemie; im Folgenden sei eine kurze Uebersicht der wichtigsten derselben gegeben.

Für die Gewinnung des Phosphors erfand Marggraf eine einfache und ergiebige Darstellungsweise aus gefaultem Harn, die mafsgebend blieb, bis Scheele 1769 den Phosphorsäuregehalt der Knochen entdeckte. Durch Verbrennung des Phosphors erhielt er unter Gewichtszunahme, den jetzt Phosphorsäureanhydrid genannten Körper, welcher sich in Wasser zischend löst, an der Luft stehend rasch Feuchtigkeit anzieht und dabei in Phosphorsäure übergeht. Beim Erwärmen des Nordhäuser Vitriolöles erhielt er den heute Schwefelsäureanhydrid genannten Körper „als ein trockenes, im Recipienten wie Wolle hängendes, entsetzlich rauchendes Concretum, das sich, wenn man es mit Wasser abspülen will, entzündet“, und beim Erwärmen concentrirter Salpetersäure sah er die „schrecklich rauchende, treibende und flüchtige, nur in der Kälte festzuhaltende“ sogen. Untersalpetersäure entweichen. Ihm gelang es, den bestimmten Unterschied zwischen Kali und Natron aufzufinden und klarzulegen. Er entdeckte die Magnesia bei Untersuchung des sächsischen Serpentinsteines und verstand die Thon-

erde und ihr Salz, den Alaun, darzustellen. Thonerde wies Marggraf auch als einen Hauptbestandtheil des Lapis lazuli nach, ebenso den Schwefel, welcher beim Zusatze von Säuren als Schwefelwasserstoff unter Zerstörung der blauen Farbe entweicht. Er stellte die Idendität von Marienglas mit Gyps und schwefelsaurem Kalk fest und wies im Eindampfrückstande von Wasserproben die verschiedensten anorganischen Verbindungen und organische Substanz nach. Eisen erkannte er durch die von ihm neu entdeckte Reaction mit Blutlaugensalz. Gold und Platin löste er in Königswasser und erforschte die Eigenschaften der Lösungen aufs Genaueste. Silber und Zinn stellte er rein dar und Zink gewann er nach einem Verfahren, welches sich auch im Grofsbetriebe als brauchbar bewährt hat. Auf dem Gebiete der organischen Chemie war Marggraf in nicht minder erfolgreicher Weise thätig, als auf dem der mineralischen. Aus dem Cedernholze isolirte er das Cedernöl und verstand das mit Wasserdampf flüchtige Oel leicht und vollständig zu reinigen. Aus dem Bernsteinöl mit Salpetersäure erhielt er ein stark nach Moschus riechendes Harz. Ferner gab er ein Raffinationsverfahren des Camphers an, wonach reiner Campher „in den schönsten, weifsesten, glänzendsten Krystallen“ sublimirt. Das Ameisenöl erkannte Marggraf als ein „echtes Oel“ und erhielt neben diesem Oele im Destillate der Ameisen eine neue Säure, die Ameisensäure. Den Farbstoff des Waids identificirte er mit dem Indigo, nur der geringere Farbstoffgehalt des Waids, sowie dessen zahlreiche sonstige Verunreinigungen bewirken es, dafs die Anwendung des indischen Indigos zu Färbezwecken in jeder Hinsicht vortheilhafter ist.

Von der Ueberzeugung durchdrungen, dafs, wie salzig schmeckende Pflanzen in ihren SäftenSalze, so auch süfs schmeckende etwas Zuckeriges enthalten müfsten, untersuchte Marggraf einige derartige Gewächse, den weifsen Mangold, die Zuckerwurzel und die Runkelrübe und fand, „dafs sie nicht allein etwas Zuckerähnliches in sich führen, sondern einen wahren, vollkommenen, dem gebräuchlichen und bekannten, aus dem Zuckerrohre bereiteten, vollkommen gleichen Zucker.“ Um aus Zuckerwurzeln im gröfseren Mafsstabe Zucker zu gewinnen, gab er detaillirte Vorschriften, nach denen man schliefslich einen „gelbliehen Rohzucker erhielt, der ebenso gut völlig weifs raffinirt werden kann, wie der echte indische“. Viel leichter als aus der Zuckerwurzel ist aber der Zucker aus der Rübe darstellbar, da diese einen an Zucker reicheren, an Schleim aber viel ärmeren Saft enthält, der jedoch nur in der Wurzel vorkommt. Er schliefst die Beschreibung seiner epochemachenden Entdeckung mit den Worten: „Aus dem bisher Erzählten erhellt, was für häusliche Vortheile man aus diesen Erfahrungen ziehen kann, . . . dafs sich z. B. der arme Bauer dieses Pflanzenzuckers

oder dessen Syrups sehr wohl bedienen könnte. . . . Uebrigens wird nun wohl kein Zweifel mehr übrig sein, dafs dies süfse Salz, der Zucker, sowohl aus unseren Pflanzen als aus dem Zuckerrohr zu machen sei.“

Lange Zeit schlofs der billige Colonialzucker eine lohnende europäische Fabrikation aus. Erst in Folge der Continentalsperre Napoleon's ging der Preis des Zuckers, wie aller sonst von den Engländern eingeführten Erzeugnisse der Colonien bedeutend in die Höhe und speciell der Werth eines Pfund Zuckers stieg auf zwei Thaler. Unter solchen Umständen mufste die Gewinnung des Rübenzuckers wieder lohnend werden und wurde auch eifrig aufgenommen. Als die Sperre wieder aufgehoben wurde, hatte man doch so viele Erfahrungen in der Fabrikation gesammelt, dafs es schliefslich gegenüber dem Colonialzucker festen Fufs zu fassen gelang, zumal dieser natürlich, als sehr passendes Finanzobject, einen hohen Eingangszoll zu zahlen hatte.

2. Stärkefabrikation.

Von Neuerungen und Verbesserungen in den Betriebseinrichtungen erwähnt Saare[1]) unter anderen, dafs jetzt häufiger als früher die Kartoffelschwemme eingeführt ist. Der Wasserverbrauch dabei ist zwar ein recht hoher, doch besteht dem gegenüber der Vortheil, dafs man an Arbeitskräften spart. Eine weitere Neuerung ist die Einführung automatischer Wagen, deren Beschaffungskosten sich allerdings noch ziemlich hoch belaufen. Wo diese Wage nicht vorhanden ist, wird jetzt von Angele eine Zuführungsschnecke angebracht, und zwar eine schräg aufwärts arbeitende Schnecke. Durch eine Wasserbrause werden hier die Kartoffeln von allen anhaftenden Resten unreinen Waschwassers befreit, was für die Qualität der Stärke von Bedeutung ist. Dann sind von Angele an der Centrifuge Verbesserungen angebracht, und zwar hat er speciell ein Schutzpatent für eine Verschlufscentrifuge erhalten. Eine Verbesserung der Heizung von Trockenapparaten, speciell der Tücher ohne Ende, ist ebenfalls von Angele eingerichtet worden. Im Allgemeinen wird jetzt bei dem Tuch ohne Ende der Dampf an der einen Seite eingelassen und der Abdampf auf der anderen Seite abgeleitet. Die neue Einrichtung ist so getroffen, dafs die Dampfzuströmung in der Mitte des Apparates unten in den Röhren stattfindet und der Dampf sich dann nach rechts und links vertheilt, ferner wird die Zufuhr derartig regulirt, dafs die oberen Tücher mit weniger Dampf gespeist werden, damit

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1896, Ergänzungsheft 2.

kein Verkleistern eintritt; die Trocknung wird dadurch eine viel bessere und sicherere.

Ueber einige andere Verbesserungen berichtet Hundhausen[1]); er hielt z. B. speciell bei der Weizenstärkefabrikation die Trennung der voll organisirten Stärkekörner von den schlammigen unausgebildeten Theilen in den Schlämmereien für unvollständig und ungenügend, er verband sie daher mit einer Filtration. Die durch Absaugen bröckelig gewordene Stärkemasse ist leicht auszuheben und wird mechanisch durch eine Transportrinne zur Trockenmaschine gebracht. Diese Rotationsmaschine ist von Hundhausen neu construirt und ihm patentirt worden. Das Trockengut tritt hier oben ein, durchläuft durch seinen eigenen Vorschub einen Cylinder nach dem anderen und tritt unten marktfähig getrocknet aus, um maschinell zum Lagerboden zu wandern. Die Eiweifsstoffe verarbeitet Hundhausen zu dem seit einigen Jahren schon im Handel bekannten Aleuronat, dessen Peptonisirung ihm durch eine neue hydrolytische Methode gelungen ist. Das Aleuronatpepton ist nach seiner Angabe bereits klinisch erprobt und bestens anerkannt worden.

Die Verwendung von schwefliger Säure ist in Maisstärkefabriken allgemein gebräuchlich, aber auch in Kartoffelstärkefabriken hat man ihr jetzt mehr Beachtung geschenkt als früher. Einerseits soll die schweflige Säure ein Bleichen der Stärke bewirken, andererseits das Absetzen der Stärke befördern. Die schweflige Säure kann man als Gas direct in die Stärkemilch im Quirlbottich beim ersten Aufwaschen hineinleiten oder aber als wässerige Lösung zusetzen. Für Bleichzwecke mag das erste Verfahren vortheilhaft sein, dagegen ist das Arbeiten mit der zweiten Form ein einfacheres und bequemeres. Saare[2]) fand durch Versuche, dafs für einen Quirl von $4^1/_2$ cbm Inhalt, welcher 14 bis 15 Sack trockener Stärke enthielt, vier Liter schwefliger Säure von $2^1/_4{}^0$ Baumé genügten, um ein gutes Absetzen der Stärke zu erreichen, doch konnte weder bei diesen noch bei späteren Versuchen ein Bleichen constatirt werden. Um einen event. Säuregehalt zu entfernen, mufs man die Stärke neutralisiren; als zweckmäfsig empfiehlt Saare, zu der Stärkemilch, wenn sie zum Centrifugiren aufgequirlt wird, klares Kalkwasser zuzusetzen, man erhält dann bei etwaiger Uebung thatsächlich eine neutrale Stärke.

Zur Entfernung des der Kartoffelstärke anhaftenden Geruches nach ätherischen Oelen, benutzt Hellfrisch[3]) Chlor in der Wärme. Der von den Reiben kommende, mit Wasser verdünnte Kartoffel-

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1896, S. 320. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusind., Ergänzungsheft 2. — [3]) Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zucker u. Landw. 1896, 254 (Biederm. C. 1896, S. 486).

brei oder Stärkemilch wird auf ca. 45° C. erwärmt und hier mit Chlor kurze Zeit behandelt. Durch diese Behandlung wird nicht nur die Entfernung des Geruches bewirkt, sondern es werden auch die löslichen Eiweifsstoffe unlöslich gemacht und mit der Pülpe auf den Sieben zurückgehalten. Proben der in dieser Weise behandelten Stärke, mit Schwefelsäure oder einer anderen Säure gekocht, lassen keinen dextrinartigen unangenehmen Geruch wahrnehmen, die Art der Einwirkung des Chlors bei erhöhter Temperatur auf Kartoffelstärke glaubt Hellfrisch in der Art erklären zu können, dafs das Chlor aufschliefsend auf Cellulose wirkt, in das Stärkekorn eindringt und das ätherische Oel chlorirt oder zu Verbindungen umwandelt, die durch das Auswaschen eliminirt werden.

Von neuen Producten der Stärkeindustrie erwähnt Saare[1]) zunächst Ozonpräparate, deren wesentliche Vortheile vor allen Dingen in der vollständigen Geruch- und Geschmacklosigkeit derselben liegen.

Für Syrupkochereien und Stärkezuckerfabrikation wird z. B. die raffinirte Ozonstärke ein günstiges Vorproduct abgeben. Aufserdem ist eine lösliche Ozonstärke gearbeitet worden, die äusserlich der gewöhnlichen Stärke ähnlich sieht, sich aber in heifsem Wasser zu einer klaren und leicht beweglichen Flüssigkeit löst; für Appreturzwecke erscheint sie sehr geeignet. Eine andere lösliche Ozonstärke, von butterartiger Consistenz, soll sich zum Kleben auf Glas und für wetterfesten Anstrich mit Wasserfarben eignen, da sie nur in heifsem, nicht aber in kaltem Wasser löslich ist. Es sind dann noch ein Ozon-Rohgummi, ein dextrinartiger Körper und mehrere Krystallgummiarten hergestellt worden. Von den letzteren giebt es drei Arten, eine hellere, dem Gummiarabicum sehr ähnliche, eine zweite etwas dunklere und eine dritte bernsteinbraune. Eine andere lösliche Stärke ist die Angele'sche lösliche Stärke, welche von heifsem Wasser auch zu einer vollständig wasserhellen Flüssigkeit gelöst wird, aber auf einem anderen Wege hergestellt wird, als die lösliche Ozonstärke. Schliefslich erwähnt Saare noch das Dextrosehydrat, welches einen Krystallzucker darstellt und fast frei von Dextrin ist. Näheres über die Fabrikation mitzutheilen, ist ihm nicht möglich, weil das Verfahren noch Sache einer Patentanmeldung ist.

Witt[2]) hat ein Verfahren zur Gewinnung von Reinstärke aus Rohstärke erfunden. Als Rohstärke bezeichnet er die aus den verschiedensten Pflanzenstoffen durch Ausschlämmen gewonnene Stärke, welche bekanntlich noch die aus dem Zellsaft stammenden Extractiv- und Farbstoffe hartnäckig zurückhält. Nach dem neuen

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritus 1896, Ergänzungsheft 2, 13. — [2]) Zeitschr. f. Spiritus 1896, S. 319.

Verfahren versetzt man die mit Wasser angerührte Rohstärke so lange mit einer Auflösung von Kaliumpermanganat, als diese noch entfärbt wird. Die Stärkesubstanz selbst wird von dem verdünnten Permanganat nicht angegriffen, wird aber durch fein vertheiltes Mangansuperoxyd braun gefärbt. Um nun noch eine Aufschliefsung der Cellulose zu erreichen, trägt man die braune Stärke in sehr verdünnte Salzsäure ein und hält die gewonnene chokoladenfarbene Milch in steter Bewegung. Die Aufschliefsung vollzieht sich nur langsam durch Chlor in statu nascendi und dieser Procefs ist oft eher beendet, als alles Mangansuperoxyd verbraucht ist. Durch Entnahme von Proben, Waschen derselben mit Schwefelsäure und Prüfung auf Alkalilöslichkeit überzeugt man sich von dem Fortgange des Processes. Sobald volle Alkalilöslichkeit erzielt ist, wird die Stärke abfiltrirt und durch Uebergiefsen mit wässeriger schwefliger Säure oder verdünnter Bisulfitlösung von überschüssigem Mangansuperoxyd und gebildetem molekularen Chlor befreit, dann gründlich ausgewaschen und getrocknet. Sie hat dann die von Witt angegebenen Kriterien der Reinstärke.

Ein Verfahren von Kantorowicz und Neustadt[1]) bezweckt die Darstellung aufgeschlossener, trockener, durch Kochen mit Wasser löslicher Stärke. Die praktische Ausführung gestaltet sich folgendermafsen: Stärke beliebiger Art und Herkunft wird durch Behandlung mit Aetzkali resp. Natronlösung aufgeschlossen, neutralisirt und aus dieser Lösung die Stärke durch Zusatz von Magnesiumsulfat ausgeschieden. Nachdem die Salzlösung abgelassen ist, wird mit reinem Wasser bis zur völligen Entfernung der Salze gewaschen, dann die ausgefällte Stärke getrocknet und schliefslich fein gemahlen. Die neue Stärke zeigt dieselben chemischen, dagegen andere physikalische Eigenschaften, wie die rohe Stärke.

Effront[2]) veröffentlicht in „La Bière“ 1896, Nr. 10 eine neue Methode zur Bestimmung der Stärke in Getreidearten; nach seinen Angaben soll sie niedrigere Werte als die Märcker'sche Methode ergeben, ihre Brauchbarkeit mufs aber erst noch praktisch erprobt werden. — Eine andere neue Stärkebestimmung haben Dennstedt und Voigtländer[3]) beschrieben; ihr Verfahren ist ein colorimetrisches und gründet sich auf der Beobachtung, dass die Intensität der Blaufärbung, die durch Jod in einer Stärkelösung hervorgerufen wird, der Stärkemenge direct proportional ist. Als absolut wissenschaftlich ist diese Methode nicht anzunehmen, doch gelingt es leicht und bequem, Stärkebestimmungen auf $^1/_2$ Proc. genau auszuführen.

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1896, S. 338. — [2]) Ibid. 1896, Nr. 53. — [3]) Ibid. 1896, Nr. 7.

Literatur. Die Industrie von Stärke und Stärkefabrikaten in den Vereinigten Staaten von Nordamerika und ihr Einflufs auf den englischen Markt von Saare. (In Buchform bei Jul. Springer in Berlin 1896 erschienen.) Ueber die Fabrikation von Stärke und Stärkefabrikaten in Frankreich von Saare und Stärkefabrikation in Rufsland von Kramm. (Zeitschr. für Spiritusind. 1896, Nr. 37 und Nr. 18.)

3. Bierbrauerei.

Rohmaterialien. Gerste. Die vorherrschend schlechte Witterung im Sommer 1896 hat auch auf die III. Gerstenanbau- und Hopfen-Ausstellung[1]) zu Berlin einen merklichen Einflufs ausgeübt, so schickte z. B. Schlesien nur 22 Proben (gegen etwa 60 im Vorjahre), die Provinz Sachsen und Altmark nur 21 Proben etc. In Franken hatte man sich aufs Lebhafteste bemüht und eine würdige Beschickung geplant, aber nirgends hat vielleicht das Wetter gerade so arg gehaust wie hier und es konnten deshalb nur zehn Proben zum Preisbewerb entsendet werden. Am stärksten war Rheinhessen, die Rheinpfalz und das übrige Süddeutschland vertreten. Von den eingesandten 159 (gegen 180 im Vorjahre) Proben konnte nur eine einzige als hochfein, eine als fein bis hochfein, acht als fein und dreifsig als gut bis fein genannt werden; trotzdem waren doch in fast allen Anbaugebieten recht schöne Gersten vorhanden. Den Siegespreis erhielt eine schlesische Gerste, aber auch „Goldthorpe“, welche im vergangenen Jahre den Glanzpunkt der Ausstellung bildete, ist jetzt wieder in einem Falle als „fein bis hochfein“ bonitirt und mit dem ersten Preise bedacht worden. Besonderes Interesse erregten die Collectivausstellung der Gerstenculturstation des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauereien in Berlin“ und eine Sammlung von 48 Gerstenmustern der unter der Oberleitung von Märcker-Halle stehenden Versuchswirthschaft Lauchstädt. Die von letzterer ausgestellten, übrigens bis auf die Farbe meist recht schönen Gersten waren Ernteproducte von den in der Gutswirthschaft ausgeführten Düngungsversuchen mit Stickstoff in verschiedener Form und Menge unter gleichzeitiger Anwendung verschieden starker Kainitgaben; die Ergebnisse der Versuche zeigten, dafs hier durch Kainitgaben Ertragserhöhung und Erniedrigung des Stickstoffgehaltes der Körner bewirkt wurden. — Im Anschlufs hieran seien die Resultate Remy's[2]) erwähnt, der Untersuchungen über den Einflufs der Kalidüngung auf die Qualität der Braugerste an einer Reihe

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 1107. — [2]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 1037.

von Versuchsgersten ausgeführt hat. Ihm scheint eine starke Verwendung der Kalisalze für die Braugerstencultur vor der Hand nicht räthlich. Andererseits ist die beobachtete ungünstige Wirkung so schwach, dafs eine durch starke Kalidüngung bedingte erhebliche Qualitätseinbufse nicht zu befürchten ist, selbst dort nicht, wo wir es mit kalireichem Boden zu thun haben, so dafs zu einer grofsen Aengstlichkeit bei der Bemessung der Kalidüngung durchaus keine Veranlassung vorliegt. Zu bemerken ist, dafs diese Untersuchungen sich nur auf den Einflufs der Kalirohsalzverwendung beziehen. Ob etwa die Düngung mit den an Nebensalzen ärmeren, concentrirten Salzen mehr zu empfehlen ist, soll durch weitere Versuche festgestellt werden. — Bezüglich der Stickstoffdüngung zu Gerste äufsert sich Märcker[1]) zu Gunsten des schwefelsauren Ammoniaks, da es augenblicklich billiger als Chilisalpeter ist und bei seiner langsameren Wirkung keinerlei Bedenken vorliegen. Ebenso verdienen der Peruguano und alle jene Stickstoffdünger, welche im Boden eine langsame, aber continuirlich fliefsende Stickstoffquelle bilden, den Vorzug als Gerstendünger. In allen Fällen sei aber eine haushälterische Verwendung der Stickstoffdünger unerläfsliche Vorbedingung für die Erzeugung einer hochwerthigen stickstoffarmen Gerste. In Hinsicht auf den Erntepunkt empfiehlt Märcker, die Gerste auf dem Halme gehörig ausreifen zu lassen. Untersuchungen von Remy haben ergeben, dafs der Schätzungswerth mit zunehmender Reife ganz regelmäfsig mindestens in demselben Verhältnisse oder sogar noch mehr steigt, wie der Gebrauchswerth der Gerste, so dafs vor einer frühen Ernte der Malzgerste entschieden gewarnt werden mufs.

Hopfen. Die nach den Vorschlägen von Klein[2]) durchgeführten vereinfachten Düngungsversuche zu Hopfen zeigen erneut wiederum deutlich, dafs die Stallmistdüngung zu Hopfen wenigstens vorübergehend mit bestem Erfolge für Quantität und ohne Schädigung der Qualität der Ernte durch Kunstdüngerverwendung ersetzt werden kann.

Die mit der Gerstenausstellung verbundene Hopfenausstellung[3]) lieferte ein richtiges, wenn auch kein erfreuliches Bild über die 96er Hopfenernte. Die Abtheilung war um 74 Ballen weniger beschickt als im vorigen Jahre, etwa die Hälfte des Ausfalles kam auf Bayern, das nur 38 Ballen gegen 75 des Vorjahres schickte. Bayern hatte, wie schon oben erwähnt wurde, ganz abnorm unter der Witterung zu leiden, so dafs seine Betheiligung noch als eine ganz zufriedenstellende genannt zu werden verdient. Die Bewerthung des Hopfens geschah auch in diesem Jahre wie im Vorjahre

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 1255 u. 1280. — [2]) Ibid., S. 519. — [3]) Ibid., S. 1207.

nach Punkten. Bei der Beurtheilung wurden folgende sieben Gesichtspunkte berücksichtigt: Pflücke (Sortirung, Stengel, Laub, Sand), Trocknung, Farbe, Verunreinigung (Pilze, Insecten), Zapfenwuchs (auch Früchte, Gröfse, Form, Spindel), Lupulin und Geruch. Geschwefelte Hopfen wurden nicht zugelassen. Erste Preise erhielten Hopfen aus dem Spalter Gebiete, Ober- und Niederbayern, Württemberg (Donaukreis und Schwarzwaldkreis), Elsafs und das übrige Reichsland, Neutomischel und Ostpreufsen. Im Ganzen wurden 16 erste Preise vertheilt, doch wurde von einem Siegerpreisbewerb abgesehen, weil in Folge der abnormen Witterungs- und Ernteverhältnisse die Productionsergebnisse wichtiger und grofser Anbaugebiete in diesem Jahre so sehr abweichend von den sonstigen normalen Verhältnissen geartet seien. — Eingehendere Untersuchungen von Behrens[1]) über die Wirkung des Schwefelns auf den Hopfen, haben das Resultat ergeben, dafs keine der früher von Liebig sowohl wie von anderen Forschern dem Schwefeln zugeschriebene qualitätsverbessernde Wirkung wirklich existirt aufser der Farbenaufbesserung. Weitere Beobachtungen an verschiedenen Extracten geschwefelter und ungeschwefelter Hopfen ergaben, dafs die Schwefelung auf den Hopfen in der Art einwirke, dafs derselbe untauglich oder doch weniger günstig für das Wachsthum von hopfenverderbenden Mikroorganismen werde. Dafs das Schwefeln nicht tödtend auf die Sporen des Hopfenverderbers (Penicillium glaucum) einwirkt, ergab eine Uebertragung solcher Sporen von geschwefeltem Hopfen auf eine sterilisirte Nährstofflösung, wo die Neubildung bald vor sich ging.

Briant und Meacham[2]) sind der Ansicht, dafs eine Lagerung bei 2° bis 3,5° R. zur Conservirung des Hopfens genügt. Bei noch niedrigerer Temperatur würde sich der Hopfen zweifellos noch besser halten, der Procefs wäre jedoch viel kostspieliger. Die alte Praxis, die Hopfenlagerung in warmen Räumen, ist daher eine sehr fehlerhafte; das einzige wirksame Präservativ ist niedrige Temperatur.

Wasser. Der Hofrath Neumann hatte wohl Recht, wenn er in seiner Chemie sagte, „dafs insonderheit uns Deutschen an gutem, gesundem Biere, verständigen Brauern und wohlbestellten Brauhäusern fast ebenso viel, wo nicht noch mehr gelegen ist, als an guten Apotheken und Medicamenten“, aber seine Ansichten über Brauwasser würde heute gewifs Niemand mehr als richtig bezeichnen wollen. Da Neumann's Mittheilung über letzteren Gegenstand im interessanten Gegensatz zu der technisch so hoch entwickelten Berliner Brauindustrie von heute steht und zugleich

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 1037. — [2]) Ibid., S. 1043.

einen Blick in das alte Berlin aus der Zeit vor 150 Jahren gestattet, so sei sie hier wörtlich wiedergegeben[1]):

„Die Erfahrung zeigt öfters, dafs zum guten Bier oder zum Brauen eben nicht allezeit das reinste und sauberste Wasser erfordert werde, das häfslichste, dickste und unflätigste Wasser giebt öfters das beste, wohlschmeckendste und nahrhafteste Bier; ich kenne selbst verschiedene Brauer, die das schönste Wasser nahe bey dem Brauhause haben, solches aber dennoch nicht gebrauchen, sondern vor untüchtig halten, dargegen holen sie mit Mühe und Kosten lieber von weiten her, entweder aus dem Flusse oder Teiche, Gräben oder Pfütze ein weit häfslicheres und manchmal offenbar unflätiges Wasser zum Bierbrauen. Auf dem Werder in Berlin stehen zwey Puttröhren in der Spreegracht nahe der Brücke, nach dem Leipziger Thore zu, allwo die publiquen Cloaquen oder Abtritte, nebst zwei publiquen grofsen Waschbänken seyn, davon gewifs nicht zu erwarten stehet, dafs man nahe an solchen Oertern, dafs sauberste Wasser erhalten könnte, zumal da noch so viel Strafsen- und Privathäuserkanäle in die Spree mit hineingehen, allerhand Unreinigkeiten hineingeworfen werden, die Lederer, Gerber und Färber dabey ihre Abspühlungen haben, zu geschweigen, was noch die Berlinische Nachtnympfen und Eymerträgerinnen vor nächtliche Opfer hineinschütten. Gleichwohl siehet man bey diesen, an einem trefflich sauberen Orte postirte Pumpen, da aller Koth, Urin, Seifenwasser und andere Unfläterey in der Nähe ist, die Brauer fleifsig genug, bis von der Friedrichstadt herkommende, Wasser holen. Die Erfahrung mufs ihnen doch lehren, dafs sie von solchem Wasser besser Bier bekommen als von reinem und saubern."

Mälzerei. Die Vortheile des kalten Haufenführens auf der Tenne gegenüber der warmen Führung betont Hieronymus Hlinka[2]) auf Grund von ihm angestellter Parallelversuche. Das warm geführte Malz enthielt mehr Säure als das kalt geführte. Das kalt geführte Malz verzuckerte schneller, als das warm geführte. Auch erforderte die kalte Haufenführung durchaus nicht mehr Zeit, denn was durch langsames Wachsthum anfangs versäumt wurde, wurde durch langsames Wachsthum in späteren Tagen wieder ausgeglichen. (Siehe Jahrbuch V, S. 363.) Ueber die Benutzung der Schwelke haben wir uns an dieser Stelle schon verschiedene Male geäufsert und die Vorzüge des Schwelkens des Grünmalzes hervorgehoben. Es war vorauszusehen, dafs Decker's absprechendes Urtheil über die Schwelke Meinungsäufserungen aus Praktikerkreisen hervorrufen würde. So erklärten sich u. a. Brabatz und

[1]) Aus „Die Kunst des Bierbrauens" von J. Chr. Simon, Dresden 1771. — [2]) Wochenschrift f. Brauerei, S. 470.

Kappler[1]) ganz entschieden für die Schwelke. Kappler meint, dafs die Schwelke vielleicht bei Darranlagen von aufserordentlichem Luftzug und Ventilation, sehr langsamer und langer Darrdauer entbehrlich sei, nicht aber bei umgekehrter Einrichtung und umgekehrter Manipulation.

Versuche in der Praxis lassen über die günstige Wirkung des Kalkes beim Weichen, insbesondere zum Zwecke der Verhütung von Schimmelbildung keinen Zweifel aufkommen. Auch Faulkner[2]) kommt in einem englischen Fachblatte „Brewers Journal" darauf zu sprechen und sucht diese Wirkungsweise zu erklären. Nach seiner Ansicht hält der Kalk das Weichwasser nicht nur frisch, sondern die Gerste hat auch auf der Tenne ein bemerkenswerth reines Aroma, indem die Lebensthätigkeit erhöht wird und ein gleichmäfsiges Wachsthum eintritt. Die Wirkung des Kalkes erklärt er durch die Annahme, dafs der durch Kalkzusatz entstehende Niederschlag von kohlensaurem Kalk die Wasserorganismen einschliefslich der Bacterien, die bei der Entstehung des üblen Geruches eine so grofse Rolle spielen, wenn sie in stickstoffhaltiger Nahrung wachsen, einhüllt und auf diese Weise unschädlich macht.

Ueber den Einflufs der Beschaffenheit des Weichwassers auf den Weichprocefs und die Qualität des Malzes hielt Vandam[3]) einen Vortrag, worin er u. a. Folgendes ausführte. Zunächst ist eine Lüftung des Weichwassers zu empfehlen, denn der Keimling bedarf des Sauerstoffes wie das Neugeborene der ersten Nahrung. Das Weichwasser selbst wird von der Gerste am wenigsten aufgenommen, wenn es hart ist. Der Weichprocefs verläuft also in hartem Wasser etwas langsamer als im weichen Wasser; die Beschaffenheit des Weichwassers ist von mafsgebendem Einflufs auf den Charakter des Bieres. Im Allgemeinen soll man hartes Wasser anwenden, da es der Gerste am wenigsten Extractivstoffe entzieht, für den Brauer also ökonomischer arbeitet und ein wenig hochvergohrenes Bier liefert.

Aus den Versuchen von Felix[4]) geht hervor, dafs allzu hartes Wasser durch seinen zu hohen Gypsgehalt eine nachtheilige Wirkung schon während des Weichprocesses auf die Qualität des Malzes ausübt. Es wurde bestätigt, dafs hartes Wasser die Quellreife verzögert. Dagegen ist Felix auf Grund seiner Versuche nicht der Ansicht, dafs dem Gerstenkorn durch weiches Wasser mehr Substanz entzogen wird, als durch hartes.

Die Bedeutung der Schrotmühle[5]) für den rationellen Brauereibetrieb hat man lange Zeit übersehen und doch unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs die Schrotmühle von grofsem Ein-

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 986. — [2]) Ibid., S. 400. — [3]) Ibid., S. 328. — [4]) Ibid., S. 732. — [5]) Ibid., S. 1131.

flufs ist auf die Arbeit im Sudhause, insbesondere auf den Läuterprocefs und die Ausbeute. Schrotet eine Mühle sehr fein, so ist zwar die Ausbeute eine gute, oder vielmehr kann eine gute sein, indem der allergröfste Theil des Malzstärkemehles aufgeschlossen wird, andererseits wird aber der Läuterprocefs mangelhaft verlaufen und erstlich viel Zeit beanspruchen und zweitens Extractverhältnisse bedingen, die die durch das feine Schroten bedingte Mehrausbeute wieder illusorisch machen. Schrotet die Mühle sehr grob, so wird dies für die Schnelligkeit des Läuterprocesses wohl von Vortheil sein, bei mangelhaftem Malze aber entschieden Extractverluste im Gefolge haben. Zimmer[1]) sucht die Vortheile beider Verfahren zu combiniren und unterwirft deshalb das Malz einem Hochmüllereiprocefs und maischt dann den Mehlkörper getrennt von den sämmtlichen Hülsen und Kleien (Trümmer von Blattkeimen etc.) ein. Die letzteren brüht er nur bis zu 50° R. auf und benutzt die entstandene dünne diastasereiche Würze zur Nachverzuckerung der Mehlmaische; nachdem er diese letztere gekocht hat, vereinigt er beide Maischen und läutert wie seither im Läuterbottich durch die Hülsen ab.

Sudhausarbeit. In den verschiedensten Industriezweigen aufser der Brauerei hat man schon seit Decennien überall, wo es möglich war, die directe Feuerung aufgegeben und dafür die Dampfheizung eingeführt. Man kann sich heute beispielsweise eine Zuckerfabrik, die ihre Säfte über freiem Feuer verdampft, gar nicht mehr denken und so noch Aehnliches in hundert anderen Gewerben. Nur speciell in der Brauerei erheben sich gegen die Einführung der Dampfkochung noch immer Bedenken; man hängt noch vielfach dem durchaus unbegründeten Vorurtheil an, dafs der Geschmack des Bieres dadurch geschädigt werden könnte. Viele glauben noch immer, dafs bei der directen Feuerung ein Ueberhitzen des Kesselbodens und eine Art nasses Rösten der Dickmaische eintritt, wodurch verschiedene gute Eigenschaften, vor Allem die Vollmundigkeit des Bieres erzielt werden soll. Schwackhöfer[2]) weist die Unrichtigkeit dieser und anderer veralteter Ansichten nach und empfiehlt die Dampfheizung, welche sich rasch und sicher reguliren läfst. Die Biere zeigen nicht den mindesten Unterschied im Geschmack, ob sie mit Dampf oder über freiem Feuer gekocht wurden. Auch in Bezug auf das Abläutern, Bruch der Würze, Klärfähigkeit und Haltbarkeit ergiebt sich nicht die geringste Differenz. Also das Hauptargument, welches gegen die Dampfkochung vorgebracht wird, ist nach den nunmehr zahlreichen Erfahrungen ganz und gar hinfällig. Als Material für die Dampfpfannen kommt Eisen oder Kupfer in Betracht. In Amerika hat

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 1155. — [2]) Ibid., S. 1226.

man nur kupferne Braukessel, das ist aber mehr Modesache (Jahrbuch 5, 370, 1895). Eisen bewährt sich für die Dampfheizung ganz vorzüglich, abgesehen von dem viel billigeren Preise, sind auch die eisernen Pfannen leichter rein zu halten, als die kupfernen.

Dem Wesen nach kann man bei der Dampfkochung drei Typen unterscheiden: 1. Pfanne mit Dampfmantel, 2. Pfanne mit feststehenden Heizröhren und 3. Pfanne mit rotirendem Heizapparat; die erstgenannten sind die weitaus gebräuchlichsten. Ueber das Versuchsstadium ist man heute längst hinaus und es kann daher jeder Brauerei, welche in die Lage kommen sollte, eine neue Pfanne aufzustellen oder eine kostspielige Reparatur an einer alten Pfanne vornehmen zu müssen, nur empfohlen werden: die Feuerpfannen aufzugeben und dafür die Dampfkochung einzuführen.

Die Dampfkochung [1]) selbst wird schon 1820 von Leuchs in einem in Nürnberg erschienenen „Handbuch für Fabrikanten, Künstler, Handwerker und Oekonomen" erwähnt; seine Angaben sind eine fast wörtliche Uebersetzung eines englischen Patentes vom Jahre 1815, welches dem Brauer John Kilby ertheilt ist. Darin sind fast alle wesentlichen Punkte, welche noch heute für die Dampfkochung gelten, erwähnt; vermuthlich ist Kilby auch der Erste gewesen, der sie zuerst praktisch verwerthet hat. Früher als er hat ein englischer Arzt Shannon (1798) die Benutzung des Dampfes zum Maischen empfohlen und seine Vorschläge patentiren lassen. Zu fast derselben Zeit (1796) stellte Rumford (früher englischer Officier, dann General und Staatsrath in Bayern) in München Versuche über Heizung und Heizungsmaterial an und führte als erster den Dampf in die Technik ein. Mit ihm darf sich Shannon in den Ruhm theilen, den Dampf zuerst für die Benutzung in der Technik empfohlen zu haben; Rumford und Kilby bleibt jedoch das Verdienst, den gewissermaſsen theoretischen Vorschlag der Anwendung des Dampfes in die Praxis übertragen zu haben.

Eine neue Methode des Anschwänzens beschreibt Wegschneider [2]). Er benutzt als Anschwänzapparat einen kreisrunden Deckel aus Fichtenholzläden, dessen Durchmesser nur zwei Zoll kleiner als der des Bottichs ist. An diesem Deckel sind am Rande drei Ringe zum Ausheben befestigt. Nach dem Durchreiſsen wird dieser Deckel auf den Würzespiegel gelegt und das zum Anschwänzen nöthige kochende Wasser darauf gelassen; das Wasser darf sich mit der Würze nichr mengen, sondern muſs über dieser schwimmen. In der Zeit, während die Würze abläuft, kühlt sich das Wasser auf ca. 60° R. ab, hat also die richtige Temperatur, wenn es zu den Trebern kommt. Die Ausbeute soll so gut sein,

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 187. — [2]) Ibid., S. 1341.

als wenn mit den besten Maschinen umgehackt worden wäre. Das Verfahren hat nach Wegschneider den Vortheil, dafs man eine absolut reine Nachwürze erzielt und aufserdem eine Abkühlung der Vorderwürze durch das darauf ruhende Anschwänzwasser verhindert wird.

Gehopfte Würze. Da den Vortheilen des Arbeitens ohne Kühlschiff sehr gewichtige Nachtheile entgegenstehen, ist es nicht zu verwundern, dafs die Frage des Kühlschiffersatzes so oft erörtert wird. Als Nachtheile sind besonders anzuführen: Wegfall der stärkeren Concentration der Würze durch Verdampfen auf dem Kühlschiffe, was nur durch längeres Kochen des Hopfenkessels oder geringeres Quantum des Anschwänzwassers parallelisirt werden kann und im ersten Falle einen Kohlenmehrverbrauch, im zweiten schlechtere Ausbeute bedingt. Der zweite Nachtheil wäre mangelhafte Sauerstoffaufnahme und der dritte Ueberführung grofser Quantitäten Trub in den Gährbottich. Widmaier[1]) war nun bestrebt, ein neues Kühlverfahren zu erfinden, welches die Nachtheile des Arbeitens ohne Kühlschiff umgeht und dessen Vortheile beibehält. Als solche bezeichnet er: 1. die Erzielung praktisch steriler Bottichwürzen; 2. Wegfall der Trubsackwirthschaft mit deren Verlusten und Infectionsgelegenheiten; 3. Wegfall des Würzeverlustes auf dem Kühlschiffe. Das Verfahren ist einfach und in jeder nur einigermafsen gut eingerichteten Brauerei durchführbar; Bedingung ist nur, dafs der Berieselungskühler an einem luftigen Platze steht. Der Gesammtinhalt des Hopfenkessels wird in einen Bottich gelassen, von hier über den Kühler, jedoch ohne Kühlwasser und dann in den Bottich durch dieselbe Pumpe zurückgedrückt, welche später die Würze nach dem Gährbottich drückt. So wird eine halbe bis eine Stunde gearbeitet, bis durch die enorme Verdampfung die gewünschte Concentration erreicht ist und die Würze klar abläuft, und jetzt erst wird Kühlwasser gegeben. Durch dieses Verfahren wird der Kühlapparat sterilisirt, der Trub vollständig entfernt und die Würze gut gelüftet.

Gährung. Der Begriff des Gährungsvermögens, den Pasteur in die Wissenschaft eingeführt hat, scheint sich nur schwer einzubürgern. Sehr häufig wird er mit dem Begriffe der Gährkraft der Hefe, d. h. mit der Schnelligkeit der Gährung verwechselt. Duclaux[2]) macht deshalb auf die Unterschiede und Aehnlichkeiten der beiden Begriffe aufmerksam. Unter dem Gährvermögen versteht man das Verhältnifs zwischen dem Gewichte der zersetzten Substanz und dem Gewichte der Mikrobenzellen, die diese Zersetzung bewirkt haben. Vielleicht hätte Pasteur gut gethan, den Begriff der Zeit mit einzuführen und zu sagen: Das Gährvermögen

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 569. — [2]) Ibid., S. 754.

ist das Verhältniſs der innerhalb 24 Stunden zersetzten Nahrung zum Gewichte des Fermentes. Er hätte dadurch den Begriff klarer gefaſst und dessen Einführung erleichtert. In seinem Gedankengange entsprach das Wort Gährkraft dem mechanischen Begriffe der Arbeit, bei deren Definition die Zeit nicht mehr mitspricht: Um eine Tonne einer Waare auf eine bestimmte Höhe zu heben, bedarf es stets der gleichen Arbeit, gleichviel, welcher Art die Waare sei, und wie lange die Arbeit dauert. Ebenso: Um eine gewisse Menge gährbarer Substanz zu zersetzen und diese in einen für die Mikroben nicht mehr ernährungsfähigen Zustand überzuführen, bedarf es einer gewissen Arbeit, die unabhängig ist von der zu dieser Arbeit erforderlichen Zeit und abhängig ist von der Natur und den Eigenschaften der in Thätigkeit begriffenen Mikroben. Das Gährvermögen ist ein complexerer Begriff als die Gährkraft der Hefe; erstere ist von der letzteren sowohl als auch von der Gährdauer abhängig; die Gährkraft der Hefe selbst wird durch die Menge Zucker dargestellt, die die Hefeneinheit unter den gewählten Versuchsbedingungen in der Zeiteinheit zersetzt. Nach den Definitionen dieser Sätze, welche er an einigen Beispielen erläutert, giebt Duclaux eine kritische Uebersicht der Arbeiten von Brown, Giltay und Aberson, Pedersen und Hansen, welche entweder nach Absicht der Verfasser dazu bestimmt waren, die Pasteur'schen Ansichten über das Gährvermögen zu bestätigen oder zu widerlegen. Er glaubt, daſs nunmehr Verwechslungen zwischen Gährvermögen und Gährkraft nicht mehr vorkommen werden.

Ueber „Klärung der Biere durch Licht“ berichtet Reinke[1]). Läſst man auf gährende Bierwürzen Sonnenlicht fallen, so findet in der direct belichteten oder durch zerstreutes Licht erhellten Flüssigkeitssäule eine schnelle Klärung durch rasches und compactes Absetzen der Hefemassen statt; die nicht beleuchtete oder nur schwach erhellte Flüssigkeitssäule zeigt dagegen bis in die obersten Schichten suspendirte Hefemassen, gleichzeitig aber auch am Boden eine höhere, aber weniger dichte Hefenschicht. Da nun zweifellos auch andere Lichtquellen, z. B. elektrisches Licht, analog dem in Gewächshäusern beobachteten Wachsthum, die gleiche Wirkung ausüben, im Inneren der Hefezelle Spannungen auslösen oder erzeugen, so ist in der Belichtung gährender Flüssigkeiten ein Mittel gegeben, die letzteren schnell zu klären, sie schneller abzugsreif zu machen.

Prior[2]) lieſs verschiedene Heferassen auf dieselbe Würze bei 25° einwirken. Dabei konnte er kaum nennenswerthe Unter-

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1896, S. 400. — [2]) Bayer. Brauerjournal nach Biederm. Centralbl. 1896, S. 574.

schiede in der Menge der vergohrenen und nicht vergohrenen Zucker beobachten. In der Praxis wird aber nicht das volle Gährungsvermögen der Hefe ausgenutzt, da die Gährungen bei niedrigeren Temperaturen erfolgen. Hier spielt auch das Vermehrungsvermögen der Hefen unter den herrschenden Bedingungen eine wesentliche Rolle, und es ist ferner sowohl die Menge als auch die Art der stickstoffhaltigen Würzebestandtheile auf die Gährkraft und auf das Vermehrungsvermögen der Hefen von Einflufs. Den Vergährungsgrad beeinflusst ferner die Lüftung und der Sauerstoffgehalt der Würze sehr wesentlich. Die verschiedene chemische Leistung der verschiedenen Hefesorten ist nicht so sehr auf die Verschiedenheiten in der Natur ihres Plasmas zurückzuführen, als vielmehr auf die verschiedene Durchlässigkeit ihrer Membranen. Die letztere folgert Prior aus der Verschiedenheit des specifischen Gewichtes der Membranen der einzelnen Heferassen.

Versuche über die Gährung der Bierwürze bei verschieden grofser Menge des beigemengten Trubes hat Cerny[1]) ausgeführt. Auf das Absetzen der Hefe hatte der Trubzusatz keine günstige Wirkung, die abgesetzte Hefe war dunkler und breiartiger, als in den klaren Würzen, dagegen konnte besonders in der Nachgährung eine eigenthümliche klärende Wirkung des Trubs beobachtet werden. Unterschiede im Gährungsgrade, welche die Biere nach der Hauptgährung aufwiesen, gleichen sich bei der Nachgährung ziemlich aus. Aus diesen Beobachtungen schliefst Cerny, dafs die Furcht vor der Anwesenheit einer noch so kleinen Menge Trub in der Würze in der Praxis übertrieben und vielfach unbegründet sei. Er weist auf die in nordamerikanischen Brauereien eingebürgerte Arbeitsweise hin, wonach die Würze anfangs mit der ganzen Menge des Kühlgelägers angestellt wird, und vermuthet auf Grund seiner Versuche und Erfahrungen in dieser Methode grofse Vortheile, besonders für den forcirten Betrieb.

4. Spiritusfabrikation.

Im Jahre 1896 sind von der deutschen Kartoffel-Culturstation Anbauversuche nicht veröffentlicht, wohl aber von Westermeier[2]) 38 Kartoffelsorten auf ihre Brauchbarkeit als Speise- oder Brennkartoffeln durch vergleichenden Anbau auf humosem Lehmboden geprüft. Sämmtliche zu den Versuchen herangezogenen Varietäten hatten bei längerer Cultur sich entweder als früh oder mittelspät

---

[1]) Chem.-Ztg. Rep. durch Bierbrauer 1896, S. 78 (Biederm. Centralbl. 1896, S. 575). — [2]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1896, Ergänzungsheft, S. 11—16.

reifend und widerstandsfähig gegen Phytophtora infestans erwiesen. Auf Grund der ermittelten Knollenerträge und der Stärkeproduction pro Hektar glaubt Westermeier nun ganz besonders zwei Gruppen zur allgemeinen Einführung empfehlen zu können. Die erstere, Professor Märcker, Saxonia und Geheimrath Thiel umfassend, eignet sich wegen ihres mäfsig hohen Stärkegehaltes, ihres Wohlgeschmackes und ihrer hohen Erträge, welche zwischen 26 372 und 31 240 kg Knollen und 5195 bis 6342 kg Stärke pro Hektar schwanken, sowohl zu Speizezwecken als auch zur gewerblichen Verarbeitung. Die zweite Gruppe, bestehend aus Dr. v. Lucius und Victoria Augusta, weist einen für Brennereien erwünschten, ungewöhnlich hohen Stärkegehalt von 22,5 bis 23,3 Proc. neben Erträgen von 22 660 bis 24 915 kg Knollen und 5098 bis 5805 kg Stärke pro Hektar auf und verdient also die ungetheilte Aufmerksamkeit der Brennereien.

Zur Bekämpfung der unter dem Namen Phytophtora infestans bekannten Kartoffelkrankheit, die nach neueren Untersuchungen von Vermorel, Perrand und Bommer dem den Pflanzkartoffeln anhaftenden Mycelium ihr erstes Auftreten verdankt, bedient sich Lonay[1]) zur Desinfection der Saatknollen einer Lösung von 25 g Sublimat und 400 g schwefelsaurem Kupfer in 170 Litern Wasser. Eine vier bis fünf Minuten dauernde Einwirkung der Flüssigkeit auf die Kartoffeln, welche nach dieser Behandlung ohne jede Vorsichtsmafsregel acht Tage hindurch bis zum Auslegen aufbewahrt werden konnten, hatte ausgezeichnete Resultate in der Praxis im Gefolge. Nichtsdestoweniger hält der Verfasser die spätere Bekämpfung der Krankheit mit Bordelaiser Brühe und ähnlichen Mitteln für empfehlenswerth.

Eine bereits früher von Sajo[2]) in Ungarn und neuerdings von Sorauer[3]) in Deutschland beobachtete Form der Kartoffelkrankheit, welche bei regnerischer Witterung in der Regel zur Zeit des Knollenansatzes auftritt, aber besonders durch Dürre an Ausbreitung gewinnt, scheint bis jetzt mit Phytophtora infestans verwechselt zu sein. Sorauer hat deren Verlauf und die damit verknüpften Erscheinungen genau verfolgt und beschrieben, bezeichnet sie als „Dürrfleckenkrankheit“ und läfst unentschieden, ob das von Galloway und Fletscher studirte Macrosporium Solani, welches in Amerika die gefürchtete Kartoffelkrankheit „Early Potatoe Blight“ erzeugt, identisch ist mit dem von ihm untersuchten Pilze. Auch hier dürfte eine besonders frühzeitige Anwendung der Kupfervitriolkalkbrühe am Platze sein.

---

[1]) Bull. Ass. Chim. Belge 1896, 10, 277. Chem.-Ztg. 1896, Rep. 291. — [2]) Oesterr. landw. Wochenbl. 1896, S. 24. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1896, 33, 263. Zeitschr. f. Pflanzenkrankheiten 1896, Heft 1.

Der Trockenfäule ähnliche Krankheitserscheinungen hatte Kühn[1]) in Folge des Auftretens von Nematoden an Kartoffeln bereits im Jahre 1888 constatiren können und die Vermuthung ausgesprochen, dafs die von ihm neben Humusälchen aufgefundenen Kartoffelälchen mit Tylenchus devastatrix identisch seien.

Im letzten Jahre nun hat Frank[2]) stark trockenfaule Kartoffeln untersucht und bei dieser Gelegenheit beobachtet, dafs immer in den kranken Theilen Nematoden in gekrümmter Lage zwischen den Zellen oder auch wohl in offenen Gängen im Zellgewebe sich fanden, während Pilzmyceliumfäden fast nie nachzuweisen waren. Seiner Ansicht nach stellt die Bräunung und Fäulnifs der in der Nähe der Nematoden befindlichen Zellen einen Absterbeprocefs dar, der als Wirkung des Eindringens der Aelchen in die Kartoffeln betrachtet werden mufs. Humusälchen konnte er gleichfalls beobachten, und es dürfte also nur noch des Nachweises bedürfen, dafs Tylenchus auch auf Kartoffeln vorkommen kann; ausgeschlossen ist ebenfalls nicht, dafs verschiedene Aelchen als Kartoffelnematoden angesehen werden, auch Humusälchen parasitären Charakter annehmen können und die Trockenfäule ferner noch mancherlei andere Ursachen haben kann.

Wehmer[3]) betrachtet diese Krankheit als eine durch Fusarium veranlafste Pilzfäule, die durch entsprechende Infectionsversuche unter günstigen Bedingungen während der ersten Monate nach der Ernte leicht hervorgerufen werden konnte.

Als Ursache der Schorfbildung an Kartoffeln ist von Seiten mancher Forscher die Wirksamkeit einzelner Pilze, so des Spongospora Solani, der Bolley'schen Bacterien und des Thaxter-schen Fadenpilzes etc., angenommen oder von Anderen ein parasitärer Charakter der Krankheit wohl überhaupt bestritten worden.

Auf Grund einschlägiger Studien besprechen jetzt Frank und Krüger[4]) in einer umfangreichen Abhandlung diejenigen durch Pilze oder andere Einflüsse erzeugten Abnormitäten der Kartoffelschale, welche — wie Pocken oder Grind und Korkschuppen — aus dem Grunde nicht als Schorf angesehen werden können, weil sie nicht einer Erkrankung der normalen Korkwarzen oder Lenticellen ihr Entstehen verdanken. An den letzteren treten aber die verschiedenen Formen des Schorfes, die bald als Flachschorf, Tiefschorf, Buckelschorf oder Buckel-Tiefschorf sich bemerkbar machen, immer zuerst auf. Diese also charakteristischen Formen beschreiben Verfasser ausführlich und weisen nach, dafs die von Brunchorst,

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1888, 44. — [2]) Ibid. 1896, 17, 136. Institut f. Pflanzenphysiologie und Pflanzenschutz an der Königl. landw. Hochschule zu Berlin. — [3]) Chem. Centralbl. 1896, I. 23, 1170. Berichte der deutschen botan. Gesellschaft 14, 101—107. — [4]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1896, Ergänzungsheft, S. 3.

Bolley und Thaxter als Erreger der Krankheit angesprochenen Pilze ebenfalls nur als zufällige Begleiter des wirklichen Schorfes gelten können. Im Anschlufs an diese Arbeiten veröffentlichen beide Forscher die Ergebnisse einer Reihe von Vegetationsversuchen, aus denen bestimmt hervorgeht, dafs weder die Gegenwart von Schorf an den Saatkartoffeln, noch die Anwendung verschiedener Mergelsorten zur Düngung auf Neubildung von Schorf an den Tochterknollen irgend welchen Einflufs auszuüben vermag. Gesunde Knollen wurden nur in sterilisirtem Boden geerntet. Eine solche wirksame Sterilisation konnten sie zwar im kleinen Mafsstabe aufser durch Behandlung der Erde mit Wasserdampf von hoher Temperatur noch durch starke Aetzkalkdüngung, sowie durch Anwendung von Petroleum oder Carbolsäure als Desinfectionsmittel erreichen; aber für die grofse Praxis sind diese Mafsnahmen zu kostspielig und zu schwierig durchführbar, und hier dürfte eine 24 stündige Beizung der Saatknollen mit Kupfervitriolkalkbrühe, welche wegen des durch das Kupfer auf den Gesammtorganismus der Knollen ausgeübten Reizes eine bedeutende Verminderung des Schorfes zur Folge hatte, am erfolgreichsten sein.

Unter Berücksichtigung sämmtlicher Resultate ihrer Arbeiten halten Frank und Krüger es für höchst wahrscheinlich, dafs organisirte Wesen von aufsen auf die Kartoffeln einzuwirken und eine bedeutende Rolle bei der Schorfbildung zu spielen vermögen. Ob dies Bacterien oder andere Organismen und ob dieselben vielleicht erst in zweiter Reihe betheiligt sind, werden weitere Untersuchungen entscheiden.

In manchen Betrieben hat man seit Einführung der neueren Kartoffelzüchtungen mit schlechten Vergährungen zu kämpfen, so dafs bereits Stimmen laut werden, welche diese Sorten für Brennzwecke weniger geeignet halten als ältere, bewährte Varietäten.

Heinzelmann[1]) konnte fast in allen Fällen, in denen mangelhafte Vergährungen neben fehlerfreier Arbeitsweise auftraten, feststellen, dafs die verarbeiteten Kartoffeln unreif geerntet waren. So spindelten in einer Brennerei, in der zeitweise nur ein Rohmaterial zur Verfügung stand, welches einem zur Zeit der Ernte noch reichlich blühenden Kartoffelfelde entstammte, die reifen Maischen durchweg 6 bis 7° Balling, und diese Schwergährigkeit konnte durch eine Steigerung der Malzgaben um 150 Pfd. pro Bottich nur theilweise, einigermafsen befriedigend aber lediglich durch gemeinschaftliche Verwendung von gleichen Theilen Hafer- und Gerstenmalz beseitigt werden. Aehnliche Erscheinungen beobachtete er anderweitig bei den Sorten Juno, Reichskanzler, Athene, Simson und Fürst von Lippe, obwohl gleichzeitig bei Verwendung

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 5, 33, (1896).

der Daber'schen Kartoffel und der gelben Rose der Betrieb völlig normal verlief. Verfasser erblickt die Ursache dieser besprochenen Calamität in der Eigenschaft mancher neueren Sorten, sehr spät oder wohl überhaupt nicht vollständig zu reifen, einer Eigenthümlichkeit, die unter Einwirkung des Klimas, des Bodens und der Düngung mehr oder weniger stark zum Ausdruck kommen kann.

Paulsen[1]) giebt zu, dafs die widerstandsfähigeren, neueren Sorten einen etwas gröfseren Gehalt an Stoffen haben können, welche sich schwerer oder vielleicht gar nicht in gährungsfähige Körper überführen lassen, will aber das Hauptgewicht bei Beurtheilung der verschiedenen Züchtungen auf Brauchbarkeit zu Brennzwecken nicht auf leichtere und vollständigere Vergährung der betreffenden Maischen, sondern auf den durch eine Sorte pro Morgen erzeugten Durchschnittsertrag an Alkohol verlegt wissen.

Scheibner[2]) ist mit den Ansichten Paulsen's einverstanden; er glaubt aber ferner hervorheben zu müssen, dafs auch die unter ungünstigen Witterungs- und Bodenverhältnissen angebauten, älteren Sorten zuweilen jene unangenehme Schwergährigkeit zeigen und dafs sie aufserdem vom vergohrenen Zucker niedrigere Alkoholausbeuten liefern. Nach ihm ist die Gährungsqualität der Kartoffel lediglich abhängig von ihrem Reifezustande, und dieser kann durch geeignete Culturmafsregeln, wie sorgfältige tiefe Bearbeitung des Bodens, frühere Bestellung und spätere Ernte, zweckentsprechend beeinflufst werden. Seiner Erfahrung nach geben besonders die kleinknolligen Sorten, deren Stärke dichter in dem engmaschigen Gewebe gelagert ist, in unreifem Zustande dickflüssige, schwergährige Maischen, wahrscheinlich, weil sie zur Gruppe der Achroodextrine gehörige Kohlehydrate enthalten, die erst nach und nach beim Lagern der Kartoffeln in Miethen in andere löslichere Körper übergehen. Zu diesen Arten gehören Simson, grofser Kurfürst, Athene etc. und beim Anbau derselben ist die Nichtbeachtung der erwähnten Vorsichtsmafsregeln häufig von den unangenehmsten Folgen begleitet.

Ungleich bessere, gutartige Maischen resultiren auch bei Unreife fast immer aus den grofsknolligen Sorten, wie Imperator, blauen Riesen, Prof. Orth, Wifsmann und anderen, deren wasserhaltigeres Zellgewebe vermuthlich die Ausbildung der Stärke in hohem Grade befördert.

Wiederholt hatte Verfasser jedoch auch Gelegenheit, zu beobachten, dafs sowohl grofs- wie kleinknollige Arten auf verschiedenen Gütern mit gleichartigem Boden und gleich vorzüglich geleiteten Brennereien sich ausnahmslos sehr verschieden verhalten können, und er hält daher vor Allem die Ermittelung der für den Boden

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 14, 112, (1896). — [2]) Ibid., 28 223.

der betreffenden Brennereiwirthschaft passenden Varietät durch versuchsweisen Anbau für unbedingt nöthig, zur Bekämpfung der etwa dennoch auftretenden Schwergährigkeit aber einen Zusatz von Malzauszug, eine Verlängerung der Gährdauer um 24 Stunden oder die eventuelle Verwendung der Pombe- oder Logoshefe geeignet.

Die Neigung beim Dreschen verletzter Gerstenkörner von normaler Zusammensetzung und scheinbar guter Keimungsenergie und Keimfähigkeit zur Schimmelbildung erklärt Prior[1]) durch deren leichter eintretende Ueberweichung. Diese veranlafst ein nur theilweises Wachsen der Körner, sowie ein Faulen der nicht wachsenden Keime, in welchen letzteren die vorhandenen Schimmelpilze vorzüglich gedeihen. Aber selbst wenn die Keimlinge der überweichten Körner anfangs fast normal wachsen, kann der gleiche Vorgang doch auch während der Dauer der Mälzung aus dem Grunde noch verlaufen, weil die jungen Pflanzen wegen der gesteigerten Wasserverdunstung aus den verletzten Körnern die zu ihrem Gedeihen nöthigen Wassermengen nicht vorfinden und zu Grunde gehen.

Auf die gleichen Ursachen, die Beschleunigung der Weiche und des Austrocknens, sowie die damit verknüpfte Steigerung des Athmungsprocesses, führt Verfasser auch das in solchen Fällen häufig beobachtete, hitzige Wachsthum zurück.

Der Herstellung guter Malztennen widmet man mit Recht überall da, wo pneumatischer Betrieb nicht zur Verfügung steht, die allergröfste Aufmerksamkeit, weil von ihnen die Gewinnung eines tadellosen Malzes vorzugsweise abhängig ist. Zu den Anforderungen, die man unbedingt an eine zweckmäfsige Tenne stellen mufs, gehört in erster Reihe ein glatter, dichter Tennenboden aus für Feuchtigkeit undurchlässigem Material und von solcher Farbe, dafs Verunreinigungen der Aufmerksamkeit des Mälzers nicht entgehen, also sicher und leicht beseitigt werden können, und wohl ziemlich allgemein werden auch jene Vorbedingungen für den richtigen und reinlichen Verlauf des Mälzungsprocesses in der Praxis eingehalten.

Auf eine weitere wichtige Function des Tennenbelages und seines Untergrundes, die den Praktikern voraussichtlich nicht durchweg bekannt sein dürfte, verweist nun der ungenannte Verfasser eines Artikels im Gambrinus 1896, Nr. 2, aus dem wir die betreffenden Stellen entnehmen und kurz wiedergeben:

Die weit verbreitete Ansicht, dafs beim Wenden und Werfen dem Malze genügende Wärmemengen entzogen werden, ist eine irrthümliche; der Werth dieser Mafsregel liegt vielmehr haupt-

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 2, 30, (1896). Bayerisches Brauerjournal 1895, Nr. 50.

sächlich in dem damit verbundenen Schichtenwechsel. In Wirklichkeit fällt dem Tennenbelage und seinem Untergrunde die Aufgabe zu, die in den unteren Schichten des Wachsmalzes entwickelte Keimwärme derart abzuleiten, dafs das aus dem Inneren des Kornes verdunstende Wasser sich sofort an den Hülsen desselben als sogenannter kalter Schweifs niederschlagen kann. Dieser Schweifs wird später, wenn die bodenkühlen Schichten beim Wenden an die Oberfläche der Haufen befördert werden, von einer genügend feuchten und kühlen Tennenlüft nicht aufgenommen, sondern theilweise vom Malze wieder aufgesogen und so ein Wechselvorgang unterhalten, der dem Keimgute die nöthige Feuchtigkeit während der vollen Dauer der Mälzung sichert. Auf wirklich zweckmäfsigen Tennenanlagen zeigen also die unteren Schichten wegen ausreichender Kühlung durch den Tennenboden, die oberen wegen Abkühlung durch die kalte, feuchte Tennenluft kalten Schweifs. In solcher Weise spielt sich der besprochene Vorgang aber nur auf Tennen mit gut leitendem Belage und Untergrunde ab, und es folgt hieraus, dafs als Unterschicht der Tennen nicht poröse, trockene Thonziegel gewählt werden dürfen, sondern dafs der feuchte, kühle Boden zu diesem Zweck herangezogen werden mufs. Der ebenfalls gut leitende Belag ist aus diesem Grunde direct auf dem Erdreich, aber fest und haltbar zu lagern.

Unter Hinweis auf obige Ausführungen spricht Verfasser den besonders in grofsen Mälzereien sich findenden Uebertennen wegen des hier im Sommer fast immer nothwendig werdenden Anspritzens der Haufen und wegen ihrer kostspieligen Anlage die Berechtigung ab, und hält einen pneumatischen Betrieb oder einen solchen auf über einander angebrachten Malzhorden für empfehlenswerther.

Eine Neuerung, die den pneumatischen Betrieb auf Malztennen ermöglicht und eine wesentliche Reduction der Arbeitskräfte neben gesteigerter Leistungsfähigkeit des zum Mälzen verwendeten Raumes bei tadelloser Beschaffenheit des Malzes gestattet, ist von Panos[1]) in die Praxis eingeführt, soll sich hier bereits bewährt haben und verdient wohl, kurz besprochen zu werden.

Der Patentinhaber stellt den Tennenboden aus bogenförmig ausgeschnittenen, durchlochten Ziegeln her, so dafs sie, an einander gefügt, kleinere Canäle bilden, welche einerseits wagerecht mit einem entsprechend tief angelegten, die Tenne der Länge nach durchziehenden Hauptluftcanal, andererseits in senkrechter Richtung mit dem Tennenraum in Verbindung stehen. Die nach der Tenne führenden Oeffnungen münden in flache Ausschnitte des Steines

---

[1]) Böhmischer Bierbrauer 1896, S. 10. Wochenschr. f. Brauerei 21, 499 (1896).

und werden mit Hülfe siebartiger Zinkplatten so gedichtet, dafs Malzkörner nicht hindurchfallen, wohl aber die zur Desinfection nöthigen Flüssigkeitsmengen leicht in die kleinen Canäle und in den Hauptcanal fliefsen können, an dessen tiefster Stelle sie abgeführt werden.

Beim Betriebe wird nun mit Feuchtigkeit gesättigte Luft von bestimmter und regulirbarer Temperatur (8 bis 15° R.) in den Hauptcanal und von dort aus durch die Seitencanälchen in die Malzhaufen gepumpt, so dafs sowohl Kohlensäure wie Keimungswärme fortgesetzt aus diesen entfernt werden und eine Bearbeitung der Beete nur während des intensivsten Wachsthums nothwendig wird. Ein Ventilator von zweckmäfsigen Dimensionen bewerkstelligt die Lüftung der Tenne.

Ein zur Verwendung in Bäckereien, Brennereien und Brauereien sich eignendes, breiiges oder halbfestes Fabrikat seiner Gährungszellen japanischer Abstammung hat Takamine[1]) neuerdings hergestellt und sich das Gewinnungsverfahren patentiren lassen. In der betreffenden Patentschrift beschreibt er die Vorbereitung der zur Züchtung äufserst gährkräftiger Zellen nöthigen Maische, sowie die Wachsthumsbedingungen und die Isolirung der Hefe ausführlich, und auf jene mag daher an dieser Stelle aufmerksam gemacht werden.

Schon im vorjährigen Berichte waren die Arbeiten Juhler's über Schimmelpilze der japanischen Gährungsindustrie und deren Umwandlung in Hefen mit ganz ausgeprägten Eigenschaften der Saccharomycesarten ebenso besprochen, wie die im Anschlufs an diese interessanten Beobachtungen ausgeführten Untersuchungen Jörgensen's über die auf den Trauben auftretenden dematium- bezw. chalaraartigen Formen von Schimmelpilzen und deren Ueberführung in Saccharomyces ellipsoideus, die eigentliche Weinhefe[2]). Beiden Forschern schien das Verdienst zuzukommen, die Bedingungen, unter denen diese Umbildung erfolgt, in wissenschaftlicher Weise klargelegt zu haben. War es doch Jörgensen sogar gelungen, eine ganze Reihe von Uebergangsformen darzustellen und ihre weitere Entwickelung genau zu beobachten.

Von verschiedenen Seiten sind nun diese Aufsehen erregenden Ergebnisse nochmals geprüft, so bezüglich des Aspergillus orizae von Sorel[3]) mit dem Resultate, dafs er zwar nicht der Auffassung Juhler's, Jörgensen's und Takamine's gemäfs eine Umbildung der Conidien dieses Pilzes in Saccharomyceten bestätigen, wohl aber seiner Ansicht nach das Entstehen von Hefezellen durch Theilung des Myceliums desselben constatiren konnte.

---

[1]) D. R.-P. 84588. Zeitschr. f. Spiritusind. 3, 18 (1896). — [2]) Jahrb. 5, 376. — [3]) Compt. rend. T. 121, 25, 95, 948.

Ferner haben aber auch Klöcker und Schiönning[1]) unter dem Titel „Experimentelle Untersuchungen über die vermeintliche Umbildung verschiedener Schimmelpilze in Saccharomyceten“ umfassende, unter allen erdenkbaren Vorsichtsmaſsregeln ausgeführte Arbeiten veröffentlicht, auf Grund deren sie sich berechtigt halten, die Mittheilungen Jörgensen's, Juhler's, Takamine's und Sorel's für unrichtig zu erklären und als erwiesen anzunehmen, daſs die sämmtlichen neuen und älteren Angaben betreffs Entwickelung von Saccharomyces aus Schimmelpilzen auf Irrthum beruhen.

Ein interessantes Verfahren der Gewinnung und Conservirung von Hefe, welches in der deutschen Patentliteratur sich noch nicht vorfindet, aber gleichwohl ermöglichen dürfte, Hefen von ganz bestimmtem Charakter in den Brennereien selbst zu acclimatisiren, sie von Campagne zu Campagne weiter zu führen und sie event. zum Handelsartikel zu machen, ist Effront[2]) zunächst in England patentirt worden. Die Zeitschrift für Spiritusindustrie **23**, 183 (1896), bringt eine Uebersetzung der bezüglichen Vorschriften, mit denen wir auch die Leser des vorliegenden Jahrbuches bekannt machen.

Der Umstand, daſs die nach beiden Methoden der Hefenfabrikation aus Maischen oder klaren Würzen gewonnenen Kunsthefen wegen des unvermeidlichen Waschens vor dem Abpressen bedeutend an Gährkraft einbüſsen und erst nach einer längeren Weiterführung in der Praxis ihre ursprünglichen, werthvollen Eigenschaften wiedergewinnen, veranlaſste den durch viele bedeutende Arbeiten bekannten Forscher zu dem erfolgreichen Versuche, die beregten Uebelstände auf folgendem Wege zu umgehen. Gährende oder vergohrene Maischen aus Mais oder Getreide werden mit den Trebern und sämmtlichen Rückständen durch eine Filterpresse getrieben und hier Hefen-Treber-Gemenge zurückgehalten, welche ohne weitere Bearbeitung, entweder an der Luft oder im Vacuum bei 40 bis 50° C. getrocknet, unmittelbar als sofort energisch wirkende Stellhefen verwendet werden können.

Die Erhaltung ihrer vollen Gährkraft verdankt die Hefe einem gewissen lethargischen Zustande und ebenso ihre erhöhte Haltbarkeit, weil Bacterien den keine Spur von Lebensthätigkeit zeigenden, trockenen Zellen nicht zu schaden vermögen. Eine feuchte, wenn auch von allen Nährstoffen befreite Hefe zeigt dies charakteristische Verhalten nicht.

Ungleich besseres und haltbareres Fabrikat noch als Hefen gewöhnlicher Art liefern die nach Effront an starke Dosen antiseptischer Mittel, wie Fluſssäure, Phenol, Sublimat, Borsäure,

---

[1]) Centralblatt für Bacteriologie, Parasitenkunde und Infectionskrankheiten [2] 2, 185 (1896). — [2]) Englisches Patent 4598/95.

Salicylsäure etc., gewöhnten Hefen. Die Gewöhnung an derartige Substanzen bewirkt man durch fortgesetzte Aussaat und Weiterzüchtung der Treberhefe in allmählich mit steigenden Mengen dieser Antiseptica versetzten Maischen. Eine solche acclimatisirte Hefe weist nach dem Trocknen nicht die geringsten Lebenszeichen auf, obwohl sie ihre volle Kraft behält und beim Anstellen zu augenblicklicher, lebhafter Thätigkeit erwacht; sie ist fast unbegrenzt haltbar; wenigstens hatten nach diesem letzteren Verfahren cultivirte Präparate während einer $1^1/_2$jährigen Aufbewahrung in offenen Gefäſsen nicht die mindeste Veränderung bezüglich ihrer Wirksamkeit erlitten.

Die bereits im vorigen Jahre von Delbrück in Aussicht gestellten, weiteren Untersuchungen über die Pombehefe sind inzwischen von Rothenbach[1]) veröffentlicht; diese umfassen die Ermittelung der durch die Hefe zu erreichenden Endvergährungsgrade, das Studium ihres Verhaltens gegen Achroodextrine, gegen gröſsere Alkoholmengen, gegen Spaltpilze und gegen Maischen bei höheren und niedrigeren Temperaturen, sowie die Feststellung ihres Säurebildungsvermögens in Zuckerlösungen verschiedener Concentrationen, ihrer Vermehrungsfähigkeit in Kartoffelmaischen auch bei Lüftung und Anwendung chemischer Reagentien und ihrer Leistungen in Maischen für sich allein oder im Gemenge mit Rasse II.

Versuche, die Hefe unter Berücksichtigung der neueren Forschungsergebnisse in den Betrieb einzuführen, waren auch diesmal nicht von Erfolg begleitet, und zwar nach Ansicht Rothenbach's aus dem Grunde nicht, weil die im Laboratorium gewonnenen, theoretischen Kenntnisse nicht ohne Weiteres die Grundlage der Arbeitsweise in der groſsen Praxis abgeben können. Eine unabweisbare Vorbedingung des Gelingens künftiger Versuche scheint ihm die Verwendung von Kartoffelmaischen, hergestellt durch Dämpfen des Rohmaterials im Henze, und die Einhaltung der sonstigen Verhältnisse des Groſsbetriebes schon während der Vorarbeiten zu sein. Da vom Verein der Spiritusfabrikanten neuerdings der Bau einer Versuchsbrennerei bewilligt ist, so wird diese voraussichtlich zu der so sehr erwünschten Eliminirung aller Mängel der bisherigen Versuchsanstellung die Gelegenheit bieten.

Wie den Lesern des Jahrbuches bekannt, hatte Behrend[2]) in der Versammlung des Vereins der Spiritusfabrikanten kurz die von seinem Mitarbeiter Lafar unternommene Darstellung und Anwendung von Reinzuchten des Milchsäureferments zur Sicherung

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1896, 8, 58; 9, 71; 11, 87; 13, 104; 14, 111; 15, 119. — [2]) Ibid. 1895, Ergänzungsheft, S. 29; Jahrb. d. Chemie 1895, S. 383.

der Säuerung der ersten Hefenmaischen erwähnt, und Letzterer[1]) theilt jetzt mit, dafs der von ihm rein gezüchtete Bacillus eine zweijährige Probe in der Versuchsbrennerei Hohenheim glänzend und endgültig bestanden hat. Mit Hülfe desselben gelang es leicht, die Säure der vergohrenen Hefenmaische pro 20 ccm auf 3,4 ccm Normalnatronlauge entsprechende Mengen zu bringen und die Säurezunahme in den vergohrenen Hauptmaischen innerhalb 0,2 ccm obiger Natronlauge zu halten.

Die von ihm für diesen Zweck benutzte Species unterscheidet sich von den aus saurer Milch stammenden Arten in mehr als einer Beziehung. Die letzteren theilen zwar mit jener die Eigenschaft, Zucker in Milchsäure zu spalten, aber sie rufen in Maische bei deren allgemein bekannter Behandlung eine Säurebildung überhaupt nicht oder nur sehr unwesentlich hervor, entsprechend ihrer kümmerlichen Entwickelung in diesem Medium. Lafar hat seinen neuen Mikroben, der durchweg Langstäbchen und Fadenzellen darstellt, also auch in morphologischer Beziehung auffällige Abweichungen aufweist, mit der Bezeichnung „Bacillus acidificans longissimus" belegt und behält sich nähere Angaben über seine Morphologie, Physiologie und Biologie vor.

Im Verlaufe einer Arbeit über spontane Säuerung der Milch hatte Leichmann den Nachweis erbracht, dafs nicht nur die bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur in derselben auftretenden Bacterienarten unter einander verschieden sind, sondern dafs sogar in dem bei 40° R. verlaufenden Säuerungsprocefs zwei Species als Erreger zu gelten haben. Die eine tritt als Mikrococcus, die andere als Langstäbchen von unverkennbarer Aehnlichkeit mit dem Milchsäurestäbchen der Hefenmaischen auf. Die naheliegende Vermuthung, diese ähnlichen Formen könnten identisch sein, sowie die Ansicht, die Stäbchen des Hefengutes seien in Reinculturen bisher noch nicht dargestellt, bewogen ihn, der Untersuchung beider sich zuzuwenden. Die erstere Annahme schien sich durch das Aussehen der auf Nähragar hergestellten Reinculturen, deren gleiches Verhalten gegen zuckerfreie und zuckerhaltige Bouillon und ferner durch den Umstand, dafs beide in ihrem ursprünglichen Nährmedium linksdrehende Aethylidenmilchsäure erzeugten, bestätigen zu wollen. Aber dennoch geht aus der Thatsache, dafs die Stäbchen des sauren Hefengutes Milchzucker nicht vergähren können, unzweifelhaft hervor, dafs es sich hier um zwei Arten handelt. Die der Milch entstammende hat er deshalb Bacillus lactis acidi, diejenige aus Hefengut Bacillus Delbrücki genannt. Leichmann[2])

---

[1]) Centralbl. f. Bacteriologie, Parasitenkunde und Infectionskrankheiten 1896, Abth. II, Bd. II; Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1896, S. 31, 247. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1896, S. 30, 239.

schliefst seine Abhandlung mit dem Hinweise auf die Möglichkeit, zur Säuerung der ersten Hefenmaischen die für Molkereizwecke bereits in Reinzucht vorhandene Milchsäurehefe mit Nutzen verwenden oder durch Reinzucht des Bacillus Delbrücki zu vielleicht noch günstigeren Resultaten kommen zu können.

Die vorstehende Publication giebt Behrend[1]) Veranlassung, den Irrthum Leichmann's bezüglich der Milchsäurereinzucht und deren praktischer Verwendung richtig zu stellen und seinem Mitarbeiter Lafar und sich die Priorität der Darstellung eines reinen, zur Säuerung der ersten Hefenmaischen geeigneten Milchsäurefermentes und seiner Einführung in die Praxis zu wahren. Wiewohl die Bildung von Linksmilchsäure durch den Bacillus acidificans longissimus noch nicht erwiesen ist, glaubt Verfasser doch ziemlich sicher die Identität mit dem Bacillus Delbrücki annehmen zu dürfen; er bespricht sodann die Schwierigkeit des Transportes der in Hohenheim hergestellten Culturen, welche in abfiltrirter und geprefster Form nicht zur Versendung kommen können und auch gegen Kälte sehr empfindlich zu sein scheinen, erwartet, dafs dieser Umstand so lange noch ein Hindernifs für deren allgemeine Benutzung bleiben wird, bis die Bemühungen, die zur Zeit noch erforderlichen, grofsen Mengen von Flüssigkeit zu umgehen, zum Ziele geführt haben, und beschreibt schliefslich eine erprobte Methode der Anwendung der Reinzuchten wie folgt:

Für einen Gährbottich von etwa 1860 Litern Inhalt empfiehlt sich während der zwei ersten Tage der Campagne die Herstellung einer Hefenmaische aus 40 kg Grünmalz, 15 kg Roggenschrot und Wasser, später einer solchen aus 10 kg Roggenschrot, 10 kg Grünmalz und süfser Maische, eine 24 stündige Säuerung und eine zweitägige Hefenbereitung. Das erste Maischmaterial wird mit warmem Wasser eingemaischt, mittelst einer durch Dampf heizbaren Maischvorrichtung auf 48° R. erwärmt, zwei Stunden bei 55° R. sterilisirt und auf 42° R. gekühlt. Nach diesen Mafsnahmen, welche etwa $3^1/_2$ Stunden in Anspruch nehmen, erfolgt der sofortige Zusatz der in 9 bis 10 Litern Malzwürze enthaltenen Culturen und, wie oben erwähnt, eine 24 stündige Säuerung bei 40 bis 42° R. Innerhalb dieses Zeitraumes steigt der Säuregehalt der gewöhnlich 22° Balling spindelnden Maische von 0,3 bis 0,4 auf 2,4 bis 2,7 ccm Normalnatron, und es wird dann in das nächste, inzwischen in gleicher Weise vorbereitete Hefengut eine Aussaat von 15 bis 18 Litern derselben übertragen, der Rest bei 60° R. sterilisirt, schnell auf 13 bis 14° R. gekühlt und mit Mutterhefe versehen.

Die später mit den geringeren Mengen Malz und Schrot bemaischten Hefengefäfse werden mit bereits verzuckerter, aber noch

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1896, S. 32, 255.

nicht abgekühlter, süfser Maische aus dem Vormaischbottich entsprechend aufgefüllt und in gleicher Weise behandelt.

Die 24stündige Säuerungsdauer hält Behrend aus dem Grunde für zweckmäfsig, weil sie gestattet, einen Theil des sauren Hefengutes sofort für die neue Hefenmaische zu verwenden. Das Verfahren hat längere Zeit, wie schon Lafar berichtet, sehr zufriedenstellende Resultate ergeben und auch anderweitig nach einer Mittheilung Suttor's[1]) Unregelmäfsigkeiten im Betriebe, die in Form ungenügender Säuerung, unreiner Gährung und mangelhafter Spiritusausbeute auftraten, zu beseitigen vermocht.

Unter dem Titel „Die Anwendung spaltpilzfeindlicher Agentien im Brennereibetriebe mit besonderer Berücksichtigung der Kunsthefeführung“ ist von Rothenbach[2]) eine gröfsere Arbeit über die Wirkung verschiedener Antiseptica — Salzsäure, schwefliger Säure, Formaldehyd, Milchsäure und Flufssäure — auf Hefe und Bacterien veröffentlicht worden, welche er in der Absicht unternommen hatte, ein dem Effront'schen Flufssäureverfahren ebenbürtiges, neues Verfahren aufzufinden. Verfasser beschreibt den Verlauf einer Unzahl zu diesem Zweck ausgeführter Concurrenzgährversuche zwischen Hefe Buir, Milchsäurehefe Rasse II und derselben entweder an Flufssäure und Salzsäure gewöhnten oder auch nur unter Zusatz verschiedener Mengen von Salzsäure, Flufssäure, schwefliger Säure und Formaldehyd geführten Rasse. Die hauptsächlichsten Resultate der langwierigen Laboratoriumsarbeiten bestanden in der Erkenntnifs, dafs nur zwei Desinfectionsmittel, nämlich Flufssäure und Formaldehyd, als wirkliche Spaltpilzgifte Beachtung verdienen, dafs mit Salzsäure geführte Hefe, so lange sie nicht inficirt ist, die besten Vergährungen in den Hauptmaischen zu geben vermag, bessere als Milch- und Flufssäurehefe, und dafs ferner eine unter Zusatz von Milchsäure geführte Formaldehydhefe Rasse II den Flufssäurehefen Buir und Rasse II an günstigen Eigenschaften nicht nachsteht.

Da also voraussichtlich eine mit Salzsäure geführte Formaldehydhefe beste Vergährungen liefern mufste, prüfte Rothenbach die Leistungsfähigkeit von Milchsäure- und Salzsäure-Formaldehydhefen im gewöhnlichen Betriebe und konnte allerdings durchweg aufserordentlich hohe, aber nicht zu Gunsten der einen oder der anderen Führung sprechende Alkoholausbeuten beobachten. Schon im Hinblick auf die bis jetzt gemachten Erfahrungen hält er die Einführung des Formaldehydverfahrens für möglich, betont aber, dafs dasselbe noch weiterer Ausarbeitung bedarf und dafs mithin auch die oben erwähnten Versuche als mafsgebend

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1896, S. 48, 386. — [2]) Ibid., 41, 327; 42, 337; 44, 354; 45, 361.

nicht angesehen werden dürfen. Die Gesammtergebnisse seiner Forschungen faſst er schlieſslich in folgenden Sätzen zusammen:

1. Als specifische Spaltpilzantiseptica haben sich nur Formaldehyd und Fluſssäure erwiesen.

2. Trotzdem eignen sich auch die anderen anorganischen Säuren mehr oder minder zur Hefeführung.

3. Die besten Ausbeuten in Dickmaischen wurden mit der Salzsäurehefe erzielt.

4. Unter dem Einfluſs der einzelnen Desinfectionsmittel werden die morphologischen und physiologischen Eigenschaften der Heferassen in verschiedener Weise verändert.

5. Eine monatelange Gewöhnung der Hefe an die Antiseptica war unter der Voraussetzung der Wahl günstiger Vegetationsbedingungen nicht nöthig.

6. Es ist vielmehr möglich, schon nach einigen Hefeführungen gute Ausbeuten zu erzielen.

7. Die den Betrieb gefährdenden Spaltpilze stammen, wofern nicht allzu schlechte Kartoffeln verarbeitet werden und dadurch Unregelmäſsigkeiten beim Maischen entstehen, nicht vom Grünmalz her, sondern aus der Mutterhefe.

8. Dieselbe ist daher bei schlechtem Betriebe entweder durch neue Stellhefe zu ersetzen oder mit Hülfe von Formalin zu reinigen.

9. Die gröſste Alkoholausbeute wird in der Praxis mit einer spaltpilzfreien Hefe erzielt.

10. Von den in Frage kommenden prophylaktischen, resp. Reinigungsmitteln eignet sich am besten das Formalin, da durch Fluſssäure die Hefe stärker geschwächt wird.

11. Die hohe Alkoholausbeute beim Formalinverfahren rührt höchst wahrscheinlich hauptsächlich von der geringen Säuremenge und der dadurch möglichen, stärkeren Nachverzuckerung der Maische her.

12. Auch in der Praxis dürfte eine mit Salzsäure und Formalin geführte Hefe mindestens ebenso gute Resultate liefern wie die Milchsäurehefe, namentlich in Betrieben, welche unter hoher Säurebildung zu leiden haben.

13. Sowohl beim Salzsäure- wie auch beim Milchsäureverfahren ist ein Zusatz von Formalin behufs Unterdrückung von Spaltpilzen von Vortheil.

14. Der Zusatz kann zur Hefe und zum Bottich erfolgen.

Die Frage der Verwendung des Spiritus zu Leuchtzwecken ist in Folge des vom Verein der Spiritusfabrikanten ausgeschriebenen Wettbewerbs in der Herstellung bester, gröſserer und kleinerer Spiritusglühlichtlampen in ein neues, interessantes Stadium getreten.

Von den eingelieferten Constructionen konnten folgende prämiirt werden:

1. Eine Lampe der Spiritusglühlichtgesellschaft „Phöbus", Beese u. Co., Dresden, wegen ihrer durch die eigenartige Einrichtung bedingten Vorzüge in der Handhabung und ihres geringen Spiritusverbrauches mit dem ersten Preise von 1500 Mark.

2. Eine Lampe der deutschen Gasglühlichtgesellschaft mit dem zweiten Preise von 1000 Mark.

3. Die Cereslampe der Actiengesellschaft, vormals Stobwasser u. Co., Berlin, mit dem dritten Preise von 500 Mark.

Die grofsen Fortschritte, die diese Lampen sowohl in Bezug auf vollkommenere Construction, als auch in Bezug auf verringerten Spiritusverbrauch darstellen, berechtigen zu der Annahme, dafs heute der Spiritus bei einem Preise von 29 Pfennigen pro Liter bereits concurrenzfähig ist mit dem Petroleum. Eine wirksame Verdrängung des letzteren aber dürfte erst bei einer Verbilligung des Brennspiritus auf 20 Pfennig pro Liter zu erwarten und diese Preiserniedrigung durch Denaturirungszwang für das zu Leuchtzwecken bestimmte Fabrikat und durch Gewährung einer Denaturirungsprämie in Höhe von vielleicht 4 bis 6 Mark zu erreichen sein. Voraussichtlich wird in diesem Falle ein grofser Theil des ca. 1000 Millionen Liter betragenden, jährlichen Bedarfs an Petroleum durch Spiritus ersetzt und damit der einheimischen Landwirthschaft und Industrie ein neues, grofses Absatzgebiet für ihre Producte erschlossen werden können.

Technologie der Fette und Erdöle.

Von

J. Lewkowitsch.

A. Fette und Wachsarten.

Literatur. Deite, Handbuch der Seifenfabrikation. I. Band, Hausseifen und Textilseifen. Berlin, Springer, 1896. Dieses in zweiter Auflage erscheinende Werk ist nicht für Chemiker geschrieben und kann mit den classischen Monographien der chemischen Technologie nicht auf eine Stufe gestellt werden. Es ist bedauerlich, dafs die praktische Seifenfabrikation von dem Herausgeber nicht einheitlich durchgearbeitet worden ist; die Mitarbeiterschaft praktischer Siedemeister bringt eine geradezu einschläfernd wirkende Wiederholung hervor, und es erscheint zweifelhaft, ob auch der „strebsame Seifensieder“ sich zurecht finden wird. Dafs manche chemische Ungeheuerlichkeiten unterlaufen, kann nicht Wunder nehmen, doch ein Buch, welches die vollkommensten Seifenschneidemaschinen vorführt, sollte mehr als von Töpfen Lauge und Abschöpfen der Seife in Fässer zu berichten wissen. Die Glycerinwiedergewinnung ist fast genau so wie in der ersten Auflage vor zehn Jahren beschrieben worden, und schon damals war sie sehr ungenügend. Der analytische Theil im Anhange ist ein fast wortgetreuer Abdruck eines schon vor zehn Jahren mangelhaften Abschnittes; es wäre besser gewesen, ihn ganz fortzulassen.

Marazza, L'Industria Saponiera. 1. Band, Materie prime e fabbricazione in generale. Milano, Hoepli, 1896. Obwohl das Werkchen nur eine Compilation ist und man das sichere Urtheil des Fachmannes vermifst, sei es doch als eine klar, anschaulich und allgemein verständlich geschriebene Darstellung der Seifenfabrikation und deren Hülfszweige empfohlen.

Mangold-Marazza, Die Stearinindustrie. Weimar, Voigt, 1896. Der italienische Autor ist Fachmann auf diesem Gebiete, und die deutsche Bearbeitung seitens Mangold's füllt eine Lücke in der Literatur aus. Das Werk sei bestens empfohlen.

Livache, Vernis et Huiles Siccatives. Baudry et Cie., Paris 1896. Ein Buch, das eine Industrie bespricht, über die Mittheilungen aus der Praxis nur spärlich fliefsen, und in welcher gröfste Geheimnifsthuerei ein Deckmantel für wüste Empirie und grobe Unwissenheit ist, wird immer willkommen sein. Das Werkchen ist sehr übersichtlich und anziehend geschrieben, und obwohl die neuesten Verfahren (z. B. Oxydation mittelst Sauerstoff, Filtration der Firnisse mittelst Druck) nicht aufgenommen sind und der Chemiker an manchen Sätzen Anstofs nehmen wird, wird es doch in der technologischen Literatur eine Lücke ausfüllen.

Guillot, Propriétés physiques des Acides de la série grasse. Baillière et fils, Paris 1895. Enthält eine Zusammenstellung, sowie neue Bestimmungen der wichtigsten physikalischen Constanten.

Windisch, Technische Erläuterungen zu dem Entwurfe eines Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln. Springer, Berlin 1896.

Lavalle, Die Margarine-Gesetzgebung und ihre Entwickelung in den einzelnen Culturstaaten. Bremen, Heinsius' Nachf., 1896.

Allgemeines.

Krafft und Weilandt[1]) haben die Siedepunkte einiger höheren Fettsäuren beim Vacuum des Kathodenlichtes bestimmt. Die Constanten sind in der folgenden Tabelle mit den früher von Krafft bei einem Drucke von 15 mm erhaltenen Werthen zusammengestellt. Angeschlossen sei der Siedepunkt des Cetylalkohols und einiger Dicarbonsäuren, denen man bei der Oxydation der Fettsäuren begegnet:

Substanz	Formel	Siedepunkt (Grad Celsius)	
		bei 15 mm Druck	im Vacuum
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	176	102
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	196,5	121—122
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	215	138—139
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	232,5	154,5—155,5
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	232,5	153
Elaïdinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	234	154
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	264	179
Brassidinsäure	$C_{22}H_{42}O_2$	265	180
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	189,5	119
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	230	152,5
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$	237	158
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	243,5	164

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1324 (1896).

Die im Vorjahre erwähnten Studien Krafft's und seiner Mitarbeiter haben ihn zu einer Theorie der colloidalen Lösungen geführt[1]), deren erster Satz lautet: Colloidale Flüssigkeiten oder Lösungen enthalten die verflüssigten Substanzen in molekularem Zustande. An dieser Stelle kann des Weiteren nur auf die Abhandlung hingewiesen werden[2]), deren Lectüre empfehlenswerth ist, da in derselben eine übersichtliche Zusammenstellung der in früheren Arbeiten niedergelegten Resultate gegeben wird.

Für die Kenntnifs der Constitution der Fettsäuren bemerkenswerth ist, dafs die zur Linolsäurereihe gehörende Taririnsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, sich durch kräftig wirkende Reductionsmittel (rother Phosphor und rauchende Jodwasserstoffsäure) in Stearinsäure überführen läfst[3]). Es besitzt somit auch die Taririnsäure die Kohlenstoffkette der Stearinsäure. Isomer mit der (natürlichen) Taririnsäure ist die künstlich erhaltene Stearolsäure, die sich bekanntlich zu Stearinsäure reduciren läfst. Da Behrend[4]), von Ricinolsäure ausgehend, Chlorketostearinsäure erhielt, die sich sowohl in Stearinsäure als auch Stearolsäure überführen läfst, so ist damit der erneute Beweis erbracht, dafs Ricinolsäure dasselbe Kohlenstoffskelett mit der Stearinsäure gemein hat.

Bestandtheile der Fette und Wachsarten. Systematik. Neue Verbindungen.

Bisher wurde die Tiglinsäure als eine im Crotonöle natürlich vorkommende Säure betrachtet. Im Lichte der Fittig'schen Untersuchungen[5]) ist es jedoch zweifelhaft, ob dies thatsächlich der Fall ist, oder ob nicht vielmehr die natürlich vorkommende Angelicasäure unter dem Einflusse des caustischen Alkalis beim Verseifen des Crotonöles in Tiglinsäure umgewandelt wird.

Die Rapinsäure, die bisher als nach der Formel $C_{18}H_{34}O_3$ zusammengesetzt betrachtet wurde, ist nach erneuten Untersuchungen Zellner's[6]) als eine in die Oelsäurereihe gehörende Säure anzusprechen. Die von Zellner gegebene Formel $C_{18}H_{34}O_2$ beseitigt einige Schwierigkeiten, welche die drei Sauerstoffatome enthaltende Formel Reimer und Will's verursachte. Da nach den Feststellungen der letzteren Chemiker die Rapinsäure kein „Elaïdin“, d. h. kein festes Isomeres liefert, ist diese Säure (wenigstens vorläufig; J. L.) als eine der Oelsäure isomere ungesättigte Säure anzusehen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1334 (1896). — [2]) Vergl. Cap. Physikal. Chem., S. 17. — [3]) Arnaud, Compt. rend. 122, 1000. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 806. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 283, 65. — [6]) Monatsh. 17, 309.

Von theoretischem Interesse ist die synthetische Darstellung der Mono-, Di- und Triglyceride der Cerotinsäure und Melissinsäure durch Marie[1]). In der Natur kommen die neutralen Ester nicht vor, da ja die Wachse, in denen sich die genannten Säuren finden, keine Glyceride enthalten.

Ein gemischtes Glycerid soll nach Heise[2]) im natürlichen Zustande im Mkányi-Fett (Samenfett von Stearodendron Stuhlmanii Engl.) und in der Kokumbutter (Samenfett der Garcinia indica Choisy) vorkommen, und zwar soll es die Hauptmasse dieser Fette ausmachen. Es ist dies das Oleodistearin, $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)(O.C_{18}H_{35}O)_2$, welches aus der ätherischen Lösung der Samenfette durch Zusatz von Alkohol gefällt wird. Sein Schmelzpunkt wird zu 44 bis 45° C. angegeben. Da ein gemischtes Glycerid bisher nur mit Wahrscheinlichkeit (aber nicht mit Sicherheit) in dem vereinzelten Falle des Butterfettes nachgewiesen war, erscheint es angemessen, auf diesen Befund näher einzugehen. Die Sicherheit, mit der die Existenz dieses Glycerides behauptet wird, scheint dem Berichterstatter nicht gerechtfertigt, da der Beweis nur auf der Constanz des Schmelzpunktes nach mehrmaligem Umkrystallisiren beruht; denn der aus der Jodzahl berechnete Oelsäuregehalt der Verbindung kann natürlich ebenso gut auf ein Gemisch stimmen. Nun ist aber der Schmelzpunkt bei Fetten kein so scharfes Kriterium, wie bei gut charakterisirten chemischen Individuen, wie denn auch dieses isolirte Oleodistearin je nach der Temperatur, auf welche das Fett abgekühlt war, verschiedene Schmelzpunkte besitzt (was Heise zur Annahme verschiedener Modificationen führt). Gegen die Existenz des Oleodistearins spricht jedoch der hohe Schmelzpunkt der aus demselben abgeschiedenen Fettsäuren — nämlich 60 bis 62° C. Ein Gemisch aus nahezu zwei Dritteln Stearinsäure und einem Drittel Oelsäure würde, wie man aus der Technik weiſs, bei höchstens 48° C. schmelzen. Eine erneute Untersuchung dieses Glycerides, das nach Heise in den tropischen Pflanzenfetten verbreitet sein soll, ist deshalb erwünscht.

Die Systematik der Fette[3]) hat im verflossenen Jahre vielfache Bereicherung durch Beschreibung und Untersuchung bisher wenig gekannter (z. B. Menschenfett) oder unbekannter Fette (z. B. I'sanoöl) erfahren. Von einer Aufzählung derselben muſs hier Abstand genommen werden, und es sei nur betont, daſs die vor Jahren gebräuchliche Art, neue Fette oberflächlich durch specifische Gewichte und Schmelz- oder Erstarrungspunkte und werthlose Farbenreactionen zu charakterisiren, einer mehr metho-

[1]) Journ. de Pharm. [6] 3, 171. — [2]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 12, 540; 13, 302 (1896). — [3]) Hier möge auf den Aufsatz O. Warburg's (Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 1896, 261): Fette und Oele aus Deutschlands Colonien, hingewiesen sein.

dischen Bestimmung der physikalischen und chemischen Constanten Platz macht. Leider geschieht dies nur langsam; die Bestimmung der Jodzahl, deren Wichtigkeit für die Systematik im Vorjahre [1]) betont wurde, sollte nie unterlassen werden.

Unter den neuen Verbindungen nimmt die Isansäure unser Interesse in Anspruch, weil sie der erste isolirte Repräsentant der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$ ist, da die Existenz der im Vorjahre erwähnten Therapinsäure [2]) nur aus seinem Octobromide gefolgert worden ist. Die Isansäure ist in dem I'sanoöle (dem Samenfett einer Oleacee aus dem französischen Congo) von Hébert [3]) aufgefunden worden und wird als eine feste, bei 41° C. schmelzende Säure beschrieben, aus deren Silber- und Baryumsalzen die (auch aus der Gefrierpunktsbestimmung sich herleitende) Formel $C_{14}H_{20}O_2$ als wahrscheinlichste berechnet wird. Wie zu erwarten, ist diese Säure gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich, indem sie an der Luft eine rosenrothe Farbe annimmt, deren Ton mit der Länge der Exponirung an Tiefe zunimmt. Die Angabe, daſs die Säure zwei Moleküle Brom absorbirt — während man zufolge der angegebenen Formel das Doppelte hätte erwarten sollen —, macht eine eingehendere Untersuchung wünschenswerth. Der Procentgehalt der Isansäure im I'sanoöle wird zu zehn angegeben.

Nachdem Lewkowitsch [4]) aufs Neue nachgewiesen hatte, daſs die aus dem Wollwachs abgeschiedenen Fettsäuren äuſserst leicht Lactone bilden, fanden Darmstädter und Lifschütz [5]), daſs der von ihnen als Alkohol $C_{10}H_{20}O$ [6]) angesprochene Körper das lactonartige Zersetzungsproduct $C_{30}H_{58}O_3$ einer Säure (Lanocerinsäure, s. unten) ist, und daſs auch gegen die Existenz des Alkohols $C_{11}H_{22}O$ begründete Zweifel vorliegen. Man wird nicht fehl gehen, wenn man hiernach die Identität des Marchetti'schen Lanolinalkohols [6]) $C_{12}H_{24}O$ anzweifelt und einstweilen diese Gruppe von Alkoholen (für die wegen der anscheinenden Homologie der Name „Lanestole" vorgeschlagen war) aus der Literatur streicht.

Im Verlaufe ihrer wichtigen Untersuchungen über das Wollwachs haben Darmstädter und Lifschütz [2]) [4]) zwei neue Fettsäuren und einen neuen Alkohol nachgewiesen, nämlich:

1. Die Lanocerinsäure, $C_{30}H_{60}O_4$, die als eine Di(hydr)oxysäure angesprochen wird. Sie ist charakterisirt durch die Leichtigkeit, sich zu lactonisiren, wobei das Lanocerinlacton, $C_{30}H_{58}O_3$, gebildet wird. Beim Schmelzen auf 110 bis 115° wird das innere

---

[1]) Jahrb. 1895, S. 391. — [2]) Ibid. 1895, S. 390. — [3]) Bull. soc. chim. [15], 941. — [4]) Jahrb. 5, 400. Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, 14. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1474. — [6]) Jahrb. 5, 390. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2890.

Anhydrid der Lanocerinsäure, $C_{30}H_{58}O_8$ — also ein Isomeres des Lanocerinlactons — erhalten [1]).

2. Die Lanopalminsäure, $C_{16}H_{32}O_3$, bei 87 bis 88° schmelzend; ihre Alkalisalze zeigen genau dasselbe Verhalten, wie die der Lanocerinsäure, nämlich, dafs die neutralen Salze in wässeriger Lösung nur in der Wärme beständig sind, während sie in der Kälte in saure Salze und freies Alkali zerfallen.

3. Den Carnaubylalkohol, $C_{24}H_{50}O$. Dieser Alkohol ist besonders charakterisirt durch seine Fähigkeit, Wasser zurückzuhalten [2]), so dafs man nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Trocknen an der Luft eine aus 26,7 Proc. Alkohol und 73,3 Proc. Wasser bestehende Masse erhält. Beim Oxydiren mit Chromsäure wird Carnaubasäure erhalten.

Analytische Untersuchungsmethoden.

Eine neue Methode, Fette zu verseifen und somit die Köttstorffer'sche Zahl (Verseifungszahl) zu bestimmen, ist von Henriques [3]) in drei Abhandlungen vorgeschlagen und erörtert worden. Die Methode besteht darin, dafs man das Fett in Petroläther auflöst und mit (einer gemessenen Menge von) etwa normaler alkoholischer Natronlauge versetzt. Nach etwa zwölfstündigem Stehen ist die Verseifung beendet (und durch Zurücktitriren kann die Köttstorffer'sche Zahl bestimmt werden). Im Allgemeinen bietet diese Methode nach der Ansicht des Berichterstatters keinen Vortheil vor dem gebräuchlichen Verfahren, da der Praktiker es vorziehen wird — abgesehen von Ausnahmefällen —, eine Bestimmung in einer halben Stunde auszuführen statt zwölf Stunden zu warten, selbst wenn es angängig ist, die Nachtzeit zum Stehenlassen zu benutzen. Ferner bedingt diese Methode Anwendung sehr starken Alkohols, damit ein homogenes Gemisch von alkoholischer Natronlösung und Fettlösung resultire.

Aus diesen Gründen, hauptsächlich aber weil Henriques in seiner zweiten Abhandlung selbst zugab, dafs Wollfett (Wollwachs) sich nach dieser Methode nicht vollständig in der Kälte verseifen läfst, wird diese neue Methode die übliche nicht so leicht ersetzen,

---

[1]) Der (Ber. d. d. chem. Ges. 1896, S. 1474) angeführte Kaliumgehalt des Kalisalzes, 7,9 bis 8,1 Proc., aus welchem das Molekulargewicht der Lanocerinsäure zu 484 erschlossen wird, beruht, wie Herr Dr. Darmstädter dem Berichterstatter auf seine Anfrage privatim mittheilt, auf einer Verwechselung. Aus der Titrirung der freien Säure ergab sich, dafs 100 Thle. 7,9 bis 8,1 Thle. Kalium bedürfen, woraus sich die Säurezahlen 114,8 bis 117,4 (Theorie für $C_{30}H_{60}O_4$: 115,7) berechnen. — [2]) Diese Eigenschaft besitzen auch feste Fettsäuren (J. L.) — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 721; 1896, S. 221, 423.

es sei denn in besonderen Fällen, wo in der Wärme Zersetzungsvorgänge Platz greifen können, wie z. B. bei der Verseifung von geschwefelten Oelen, wie denn auch die neue Methode gerade diesem Specialfalle ihre Entstehung verdankt. — In seiner dritten Abhandlung vindicirt jedoch Henriques für seine neue Methode auch in dem früher als Ausnahme betrachteten Falle des Wollwachses Correctheit, während er die durch Verseifung mit doppeltnormalem, alkoholischem Alkali unter Druck erhaltenen Zahlen als zu hoch (in Folge von Einwirkung des Alkalis auf die Alkohole) betrachtet. Den Beweis für seine Behauptung hat er jedoch (in der Meinung des Berichterstatters) nicht erbracht. Es widerspricht dies zunächst den Versuchen Lewkowitsch's[1]), der zuerst den Nachweis führte, dafs durch Verseifung unter Druck mit doppeltnormaler Lauge constante Zahlen erhalten werden, und es wäre doch als sonderbarer Zufall zu betrachten, wenn die weitergehende Einwirkung auf Alkohole sich stets trotz Variirens der Einwirkungsdauer innerhalb genau derselben Zahlen bewegen sollte. Ferner hat derselbe Chemiker gezeigt, dafs durch Verseifung von Wollwachs mittelst metallischen Natriums und absoluten Alkohols — also doch gewifs eine „kalte Verseifung“ — genau dieselben Verseifungszahlen erhalten werden. Der jüngst von Lewkowitsch[2]) beschriebene Versuch, in welchem Cholesterin mit Kalikalk zwei Stunden auf 280° erhitzt wurde, wobei 93 Proc. des unveränderten Alkohols wiedergewonnen wurden, während nur Spuren von Säuren entstanden waren, spricht auch nicht zu Gunsten der Henriques'schen Ansicht. Diese Frage kann jedoch nicht durch Argumentation, sondern nur durch weitere Versuche entschieden werden[3]).

Die Hübl'sche Jodadditionsmethode hat im Berichtsjahre keine erwähnenswerthe Arbeit hervorgerufen, und es möge daher als Nachtrag zur theoretischen Begründung der Jodzahlen die folgende Tabelle angeführt werden, in der einige von Saytzew[4]) und seinen Mitarbeitern gegebenen Zahlen zusammengestellt sind:

Säure	Formel	Jodzahl	
		Theorie	Versuch
Elaïdinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	90,07	90,54
Brassidinsäure	$C_{22}H_{42}O_2$	75,15	75,34
Isoerucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	75,15	74,42

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 132. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, p. 14. — [3]) Wie Herr Dr. Henriques dem Berichterstatter privatim mittheilt, ist er gegenwärtig mit dem Studium der Einwirkung von Alkali auf ungesättigte Alkohole beschäftigt. — [4]) Journ. f. prakt. Chemie 49, 61, 50, 75, 79.

Bei dieser Gelegenheit möge — des theoretischen Interesses wegen — eine Berichtigung Platz finden, deren die Lidow'sche[1]) Mittheilung, dafs bei Einwirkung von Stickoxyden auf Oelsäure bei höherer Temperatur eine nur 9 Proc. Jod absorbirende Säure — also nicht Elaïdinsäure — entsteht, bedarf. Wie in des Berichterstatters Laboratorium nachgewiesen wurde, entsteht jedoch nur Elaïdinsäure, und die niedrige Jodzahl wird nur durch nicht völlig ausgewaschene Stickoxyde bedingt.

Die im Vorjahre[2]) erwähnte Hehner'sche Methode, die Bromzahl gravimetrisch zu bestimmen, ist, wie Lewkowitsch[3]) nachgewiesen hat, keiner allgemeinen Anwendbarkeit fähig und ist daher als quantitative Methode zu streichen.

Ein sehr wichtiges Hülfsmittel für die Analyse und im weiteren Sinne für die Zusammensetzung der Fette haben Hehner und Mitchell[4]) durch die directe Bestimmung von Stearinsäure in Fettsäuregemischen geliefert. Das Princip der Methode besteht in der Behandlung von Fettsäuren mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Stearinsäurelösung, in der alle Fettsäuren mit Ausnahme der Stearinsäure[5]) sich lösen, so dafs die letztere gravimetrisch bestimmt werden kann. Die Analyse wird wie folgt ausgeführt: Zunächst wird die Stearinsäurelösung dargestellt durch Auflösung von etwa 3 g reiner Stearinsäure in warmem Alkohol (von etwa 0,8183 spec. Gew.) in einer verschlossenen Flasche. Diese wird dann 12 Stunden lang in einem Eisschrank gehalten, worauf die klare Mutterlauge mittelst eines mit Mousselin verschlossenen Trichterhebers im Eisschranke abgehoben wird. Alsdann werden von den zu untersuchenden Fettsäuren 0,5 bis 1 g, wenn sie fest sind, oder 5 g, wenn sie flüssig sind, in einem Kolben abgewogen und in 100 ccm der Stearinsäurelösung aufgelöst. Der Kolben wird über Nacht im Eisschrank gehalten, dann — immer im Eisschrank — umgeschüttelt, damit sich während der folgenden Pause von einer halben Stunde Krystalle abscheiden und sammeln, die Mutterlauge abgehoben, wie oben, und die Krystalle dreimal mit je 10 ccm Stearinsäurelösung gewaschen. Nach Abdunsten des zurückgebliebenen Alkohols erhält man als Rückstand Stearinsäure, deren Gewicht bestimmt wird. Für die an der Wandung zurückgebliebene Stearinsäure (aus der Waschflüssigkeit) mufs eine kleine Correctur angebracht werden, die von den genannten Chemikern für deren Arbeitsbedingungen zu 0,005 g ermittelt wurde. — Eine grofse Reihe von Versuchen an reiner Stearinsäure und Gemischen von Stearinsäure mit (a) gesättigten Fettsäuren niedriger als Palmitinsäure, (b) Palmitinsäure, (c) roher Oelsäure, (d) Gemischen gesättigter und

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland 34, 105. — [2]) Jahrb. 5, 392. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, p. 859. — [4]) Analyst 1896, p. 321. — [5]) Oder vielleicht der höheren Säuren.

ungesättigter Fettsäuren, wie z. B. Schmalzfettsäuren, bewiesen die Brauchbarkeit der Methode. Wahrscheinlich wird dieselbe in der Untersuchung der Speisefette eine wichtige Rolle spielen; merkwürdiger Weise versagt sie jedoch in dem — soweit bekannt — vereinzelten Falle des Japanwachses.

Dafs die Bestimmung des „Unverseiflichen" mittelst (Aethyl-) Aethers derjenigen mittelst Petroläthers vorzuziehen ist, hat Lewkowitsch [1]) nachgewiesen und an einem fingirten Beispiele gezeigt, wie man bei gewissen Substanzen durch Anwendung von Petroläther leicht irregeführt werden kann.

Die Bestimmung des Oxydationsvermögens der Oele nach Livache's Methode beschleunigt Bishop [2]) durch Zusatz von etwas Manganresinat zu dem auf Sand ausgebreiteten Oele. — Bei dieser Gelegenheit möge Livache's [3]) Beobachtung Platz finden, dafs selbst die nicht trocknenden Oele, ja sogar alle festen Fette ohne Ausnahme „Linoxyn" bilden, wenn sie nur lange genug auf 120 bis 160° mit oder ohne Zusatz von Siccativen erhitzt werden. Hiernach würde die conventionelle Eintheilung der Oele in trocknende, halb trocknende und nicht trocknende Oele nur für die gewöhnliche Temperatur Geltung haben.

Physikalische Untersuchungsmethoden.

Die im Vorjahre [4]) erwähnte Crismer'sche Methode zur Bestimmung der kritischen Auflösungstemperatur hat durch Crismer und Motteu [5]) Erweiterung erfahren; das Verfahren ist auch auf andere Körper ausgedehnt worden. Hier sei nur erwähnt, dafs mit Hülfe dieser Methode der Wassergehalt von Butter bestimmt werden kann und dafs Asbóth [6]) die Crismer'schen Resultate im Allgemeinen bestätigt hat.

Die elektrische Leitfähigkeit, deren Bestimmung von Palmieri und Bartoli in die Fettanalyse eingeführt war, ist von Herlant [7]) wieder aufgegriffen worden, und er zeigt an einer Anzahl von Leitfähigkeitsbestimmungen der Kaliseifen einiger Oele und Fette, dafs diese Constante in directer Beziehung zur Refractionsconstante und der kritischen Auflösungstemperatur steht. Die Methode soll näher beschrieben werden, wenn weitere Untersuchungen vorliegen. — Auf die Benutzung des Calorimeters [8]) zur Unterscheidung der Butter von Margarine etc. kann hier nur hingewiesen werden.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, p. 14. — [2]) Journ. Pharm. et Chimie 1896, p. 55. — [3]) Compt. rend. 120, 842. — [4]) Jahrb. 5, 398. — [5]) Bullet. de l'Assoc. Belge des Chimistes 1896, p. 395. — [6]) Chem.-Ztg. 1896, S. 685. — [7]) Bullet. de l'Assoc. Belge des Chimistes 1896, p. 48. — [8]) de Schweinitz u. Emery, Journ. Americ. Chem. Soc. 18 [2], 174.

Technische Producte.

Wie alljährlich, so sind auch im letzten Jahre eine Reihe von Patenten für Fettextraction genommen worden, die nur in unwesentlichen Punkten von ihren Vorbildern abweichen.

Für die Unterscheidung der Butter von anderen Speisefetten werden noch immer neue Methoden oder Constanten vorgeschlagen (vergl. Physikalische Untersuchungsmethoden). Die Urheber solcher Methoden scheinen zu übersehen, dafs es keinerlei Schwierigkeit verursacht, Kunstbutter von natürlicher Butter zu unterscheiden und dafs diese Methoden gerade in dem praktisch wichtigsten Falle versagen, wo es sich darum handelt, eine mit geringen Mengen Margarine verfälschte Mischbutter zu diagnosticiren. (Man sollte nicht vergessen, dafs die Fälscher dem Analytiker gewöhnlich um einige Jahre voraus sind.)

Eine sehr lange Abhandlung Späth's[1]), betitelt Beiträge zur Kenntnifs des Ranzigwerdens der Fette enthält sehr wenig Neues, und die am Ende derselben niedergelegten Thesen bestätigen nur bisher Bekanntes.

Eine zusammenfassende Darstellung der Wollöle mit besonderer Berücksichtigung der Feuersgefahren ist von Lewkowitsch[2]) gegeben worden. Der von Mackey (im Vorjahre erwähnte) angegebene Apparat zur raschen Bestimmung der Selbstentzündlichkeit ist von ihm[3]) genauer beschrieben und illustrirt worden. Der Berichterstatter kann denselben („Cloth oil tester") aus eigener Erfahrung empfehlen.

Die Linoleumfabrikation ist von W. F. Reid[4]) in einem interessanten Artikel, der eine historische Uebersicht über die Entwickelung dieser Industrie giebt, erörtert worden.

Wichtige Beiträge zur Kenntnifs der Siccative hat Weger[5]) aus der Praxis geliefert. Wir entnehmen seiner Abhandlung die folgenden Sätze. Die früher gebräuchlichen festen Siccative werden allmählich durch die sog. löslichen Siccative verdrängt. Sie gewähren den Vortheil, dafs sie sich nicht nur in Leinöl bei 120° vollständig lösen, sondern auch in der Kälte mit Leinöl vermischen lassen, wenn sie zuvor in Terpentinöl aufgelöst würden. Die nach beiden Methoden bereiteten Firnisse trocknen gleich schnell, wenn sie die gleiche Menge Metall enthalten. Von den Metallsalzen sind nur diejenigen des Bleies und Mangans für die Firnifsbereitung werthvoll, da Zink-, Kupfer- und Eisensalze dem Leinöle keine erhöhte Trockenfähigkeit verleihen. Man benutzt die harzsauren

---

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie 1896, S. 471—493. — [2]) Journ. Soc. Dyers and Colourists 1896, p. 60. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, p. 90. — [4]) Ibid. 1896, p. 75. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 531.

und leinölsauren (Leinölfettsäuren) Salze, und zwar sind sie entweder als „niedergeschlagene“ oder „geschmolzene“ Salze im Handel zu haben. Lösliche Siccative, die nur Blei als Metall enthalten, werden nicht gebraucht; während Mangansalze allein wohl Verwendung finden, werden die Bleisalze stets mit Mangansalzen vermischt. Die folgenden Salze sind Handelsproducte: Manganresinat (harzsaures Mangan), Mangan-Bleiresinat, Manganlinoleat, Mangan-Bleilinoleat. „Geschmolzenes“ Manganresinat enthält selten mehr als 3,2 Proc. lösliches Mangan, während dasselbe im „gefällten“ Salze bis zu 6 bis 7 Proc. ansteigt; „geschmolzenes“ Manganlinoleat enthält 9 bis 9,5, manchmal bis 11 Proc. Mn; „gefälltes“ Manganlinoleat ist nicht Handelsproduct. Zur Firnifsbereitung werden von „geschmolzenem“ Mangan- oder Blei-Manganresinate 2 bis 3 Proc., von geschmolzenem Manganlinoleat 1 Proc. und von niedergeschlagenem Manganresinat 1 bis $1^1/_2$ Proc. verwendet. Das beste Verhältnifs der Bleisalze zu den Mangansalzen scheint 5:1 zu sein; die besten Muster des geschmolzenen Blei-Manganresinates enthalten neben 8 bis 9 Proc. löslichen Bleies 1,5 bis 2 Proc. lösliches Mangan. — Die Verwendbarkeit eines löslichen Siccatives kann nicht von rein analytischem Standpunkte bestimmt werden, weil das Mangan in verschiedenen Oxydationsstufen in demselben vorkommen kann, hauptsächlich aber weil das Metall chemisch gebunden und nicht zum Theil suspendirt — als Oxyd — vorhanden sein soll. Die Werthbestimmung der löslichen Siccative beruht also auf der Menge des chemisch gebundenen Metalles, dessen Salz in Aether löslich ist. Man bestimmt daher die Gesammtmenge von Blei oder Mangan durch Einäschern, und extrahirt mit Aether oder, im Falle Bleiresinat vorliegt, Chloroform, worauf im ungelösten Antheile die Menge des vorhandenen Metalles ermittelt wird. Die Differenz ergiebt alsdann die gelöste Metallmenge.

Die weitere Untersuchung des Wollwachses durch Darmstädter und Lifschütz[1]) hat wichtige Resultate gezeitigt. Das Wollwachs wurde durch Kochen mit $^1/_2$ bis $^1/_1$ normalem, alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, nach den Angaben der genannten Chemiker völlig verseift[2]) und der verseiften Masse die Rohalkohole (c) in bekannter Weise durch Petroläther (Aether

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, S. 618, 1474, 2890. — [2]) Dies widerspricht den Erfahrungen des Berichterstatters; implicite geben Darmstädter und Lifschütz auch zu, dafs nicht völlige Verseifung stattgefunden hatte, da sie im Verlaufe ihrer Untersuchung in den Alkoholen unverseiftes Weichfett (Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2895) fanden (siehe oben). Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dafs die von Cochenhausen und Herbig in langen Abhandlungen befürwortete Verseifungsmethode des Wollfettes eine rein willkürliche ist, und die erhaltene Constanz der Resultate nichts weiter, als die Exactheit der Manipulation beweist.

wäre besser gewesen! J. L.) entzogen. Die zurückgebliebene Seifenmasse wurde durch Behandeln mit Alkohol in zwei Fractionen zerlegt, (a) einen in kaltem Alkohol unlöslichen und (b) einen in kaltem Alkohol löslichen Antheil. Aus (a) ist die oben erwähnte Lanocerinsäure isolirt worden, die der Träger der Fähigkeit der Wollfettsäuren, Lactone mit so charakteristischer Leichtigkeit zu bilden, zu sein scheint. In dem zweiten Antheile (b) gelang es, die folgenden Säuren nachzuweisen: (1) Lanopalminsäure (s. oben), (2) Myristinsäure, (3) Carnaubasäure, (4) eine ölige, noch nicht charakterisirte Säure und (5) eine flüchtige Fettsäure, deren Calciumsalz in Wasser löslich ist (vielleicht identisch mit Capronsäure). Die ersten vier Säuren sind in der Seifenmasse in folgenden Mengen vorhanden: (1) 34 Proc., (2 + 3) 51 Proc., (4) 14 Proc. Die Rohalkohole (c) wurden durch Behandeln mit absolutem Alkohol und fractionirtem Wasserzusatz in folgende vier Antheile zerlegt: (1) weifse Nadeln und Blättchen vom Schmelzp. 75 bis 76°; diese 12 bis 14 Proc. der Rohalkohole ausmachende Masse besteht aus mindestens drei Alkoholen, von denen zwei gesättigt und einer ungesättigt sind; die ersteren sind sauerstoffärmer als die letzteren; wahrscheinlich enthält diese Fraction den schon von Buisine und Lewkowitsch im Wollwachse nachgewiesenen Cerylalkohol; (2) ziemlich einheitliche, gelbliche Blättchen vom Schmelzp. 67 bis 68° und hauptsächlich Carnaubylalkohol (s. oben) enthaltend; diese Fraction beträgt 28 bis 32 Proc. der Rohalkohole; (3) gelblich glänzende Blättchen, 20 bis 22 Proc. der Rohalkohole; diese sind ein mit Carnaubylalkohol und unverseiftem Weichfett verunreinigtes Cholesterin; (4) dickflüssiger Rückstand, der der Hauptmenge nach aus unverseiftem Weichfett und einer kleineren Menge von Cholesterin besteht; 28 bis 30 Proc. der Rohalkohole.

Die von Herbig[1]) veröffentlichte Arbeit über die Verwerthung der Jodzahl in der Analyse des Wollfettes beweist, wie gefährlich ein Spielen mit Zahlen werden kann. Henriques[2]) hat sich der Mühe unterzogen, dies des Längeren nachzuweisen. Natürlich werden die analytisch gefundenen Zahlen Herbig's nicht angefochten; die Jodzahl des Cholesterins war übrigens schon früher von Lewkowitsch[3]) bestimmt worden.

Nachdem wir mit einer technischen Methode, Seife unter Druck darzustellen beglückt worden, konnte es nicht fehlen, dafs ein Verfahren, Seife im Vacuum herzustellen, patentirt wurde. Dafs in beiden Fällen das Glycerin verloren geht, scheint von den Erfindern übersehen worden zu sein.

---

[1]) Dingl. Journ. 302, 317. — [2]) Chem. Revue 1896, p. 245. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1892, S. 65.

B. Erdöle.

Literatur. S. Aisinmann, Taschenbuch für die Mineralöl-Industrie. Berlin, Springer, 1896.

Als erster Versuch eines Taschenbuches für diese von Jahr zu Jahr an Wichtigkeit gewinnende Industrie mag dieses Büchlein willkommen geheifsen werden. Der Verfasser ist augenscheinlich nur mit der Petroleumindustrie vertraut, denn die sächsische und schottische Mineralölindustrie ist fast gar nicht berücksichtigt; sonderbarer Weise ist auch das Paraffin sehr stiefmütterlich behandelt worden.

Der Hauptwerth eines Taschenbuches liegt natürlich in seinen Tabellen. Diese sind nicht bis auf die neueste Zeit gebracht und das Fehlen eines alphabetischen Sachregisters erschwert deren leichte Zugänglichkeit bedeutend. Am schwächsten ist Capitel IX, Animalische und vegetabilische Oele und Fette, Thrane. Die Tabellen sind ohne Sachkenntnifs und ohne Berücksichtigung der neueren, in der Analyse gebräuchlichen Constanten zusammengestellt; einige sind mit allen Fehlern aus dem veralteten Schädler'schen Werke herübergenommen worden.

Wischin, Vademecum des Mineralölchemikers. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1896.

Dieses Taschenbuch bildet eine werthvolle Ergänzung zu dem eben erwähnten. Die im allgemeinen Theile gegebenen Tabellen werden sich jedem Praktiker im täglichen Gebrauche zweckdienlich erweisen. — Den Untersuchungsmethoden der Hülfsmaterialien der Mineralölindustrie und deren Producten und Abfallproducten ist breiter Raum gewidmet worden; es wird daher dieses Vademecum als Nachschlagebuch für schnelle Orientirung auch im Laboratorium seinen Zweck erfüllen. Die glyceridischen Fette sind kurz und prägnant behandelt. (Die „Acetylzahl" wird, wie immer noch in Deutschland, nach dem Benedikt-Ulzer'schen Verfahren bestimmt, obwohl der Berichterstatter nachgewiesen und auch persönlich dem verstorbenen Professor Benedikt demonstrirt hatte, dafs Fettsäureanhydride neben Acetylproducten entstehen.)

Krey, Ueber Mineralöl- und Paraffinindustrie. Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie. Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 13. Obwohl dieser Vortrag nicht als Broschüre im Buchhandel erschienen, sei an dieser Stelle auf denselben wegen seiner Wichtigkeit hingewiesen.

Da im Vorjahre wegen Raummangels die Erdöle kaum Erwähnung finden konnten, wird im Folgenden gelegentlich auf das Jahr 1895 zurückgegriffen werden.

Durch die neueren Untersuchungen über die Metallcarbide hat die Theorie des mineralischen Ursprunges des Erdöles (Cloëz, Mendelejeff) der Höfer-Engler'schen gegenüber bedeutend an Boden gewonnen. Nach Moissan [1]) giebt Aluminiumcarbid, C_3Al_4, mit Wasser reines Methan, während Urancarbid bei gleicher Behandlung ein Gemisch von Wasserstoff, Methan, Aethylen und flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen liefert. Zum Beweise, dafs Petroleum nicht immer vegetabilischen oder animalischen Ursprunges sein mufs, wird von Moissan der Asphalt (in den Spalten des Kalksteines) von Limagne angeführt, der in Folge seines Zusammenvorkommens mit Basalttuff vulcanischen Ursprunges sein mufs. Auch das in einer Tiefe von 1200 m bei Riom gefundene Petroleum verdankt nach ihm wahrscheinlich der Einwirkung von Wasser auf Metallcarbide seine Entstehung, wie allgemein die ganze Reihe der Kohlenstoffverbindungen von CO_2 bis zum Asphalt [2]) von Moissan als Product der Einwirkung von Wasser auf Carbide unter vulcanischen Phänomenen angesehen wird. Die Schwierigkeit, die in Folge des Vorkommens von Stickstoff in den Gasen einiger Erdöle sich darbietet, wird durch Annahme einer Zerlegung von Azotüren mittelst Wasser beseitigt. Diese Theorie hat viel Bestechendes für sich, da sie auch implicite die nothwendige Annahme von Metallmassen im Erdinneren erklärt, und man wird ihr vielleicht Gleichberechtigung mit der Theorie des (vegetabilischen und) animalischen Ursprunges zugestehen müssen. Die Natur arbeitet eben nicht nach Schablonen [3]).

Eine Stütze und Erweiterung der Engler'schen Theorie findet Heusler [4]) in seinen Versuchen über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Erdöldestillate. Beim Behandeln eines Engler'schen Druckdestillates, das von 100 bis 120° siedete, erhielt Heusler ein Gemenge leicht siedender gesättigter Kohlenwasserstoffe und von Schmierölen, die bei 190 bis 280° unter 15 mm Druck siedeten. Mittelst der Aluminiumchloridreaction fand Heusler die folgenden Procentzahlen gesättigter Kohlenwasserstoffe in den angegebenen Oelen:

Oel	Procentzahl gesättigter Kohlenwasserstoffe
Braunkohlentheer	61,5
Schieferöl	62
Thrandruckdestillat (nach Engler dargestellt)	61
Elsässisches Petroleum	95
Ohiopetroleum	97

[1]) Compt. rend. 122, 1462; Proc. Royal Soc. 60, 156. — [2]) Meunier, Ibid. 123, 132, erklärt geradezu, dafs Asphalt in keinem Falle vegetabilischen oder animalischen Ursprunges ist. — [3]) Es sei hier bemerkt, dafs Ostrejko in der Einwirkung von Sauerstoff auf Petroleum einen Einwand gegen die Mineraltheorie erblickt. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 318.

Das Engler'sche Druckdestillat nähert sich hiernach dem Schieferöle in seiner Zusammensetzung und hieraus folgert Heusler, dafs die Petroleumbildung in zwei Phasen verlief: 1. Zersetzung der animalischen Fette unter Druck in ein dem Schieferöl ähnliches Product. 2. Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus letzterem durch ein dem Aluminiumchlorid ähnlich wirkendes Agens. Dieser zweite Procefs verlief langsam und nicht vollständig und das Vorkommen im Petroleum von Naphtenen, deren Existenz im Braunkohlentheer und im schottischen Schieferöle nachgewiesen ist, findet somit seine Erklärung.

Im Widerspruch mit der Engler'schen Regel, dafs das specifische Gewicht des Petroleums umgekehrt, wie die Tiefe des Vorkommens variirt, steht die Beobachtung Mabery und Dunn's[1]) an dem Oel aus dem Bereasandstein (Ohio), da Oel aus einer Tiefe von 500 Fufs fast ebenso leicht war, wie das bei 1500 Fufs Tiefe erbohrte, und in letzterer sich auch das schwerste Oel vorfand.

Bei dem Interesse, das das Auffinden neuer Petroleumlager im Kaukasus erregt, sei hier auf die Aufsätze Niedenführ's[2]) (Oellager im cubanschen District), Tumsky's[3]) (Oellager im Terdistrict) und Charitschkoff's[4]) hingewiesen. Der Letztgenannte bespricht das Oelvorkommen der Insel Tscheleken, das besonders charakterisirt ist durch seinen hohen Paraffingehalt (5,5 Proc.) und seine Aehnlichkeit mit amerikanischem Oele. Die Aufarbeitung dieses Oeles würde die Production von Paraffin und Vaselin im Kaukasus ermöglichen[5]).

Haben wir so einen Fall der Annäherung des russischen Oeles an das pennsylvanische zu verzeichnen, so bietet sich wiederum in den schwefelhaltigen Ohio- und canadischen Petrolen ein Uebergang des amerikanischen Oeles zu dem russischen dar. Nach den ausgedehnten Untersuchungen Mabery's ist das Ohiopetroleum schwerer als pennsylvanisches Petroleum, aber leichter als russisches, nähert sich jedoch in Bezug auf Quantität der höheren Destillate und in seinen allgemeinen Eigenschaften mehr dem letzteren. Obwohl Benzol, Toluol, m- und p-Xylol nachgewiesen wurden, sind sie in viel geringeren Mengen vorhanden als in anderen amerikanischen Oelen; die Classe der Naphtene ist durch das Hexahydroisoxylol vertreten. — Das canadische schwefelhaltige Petroleum (Oil Springs Oil — Petrolia Oil) ist im Allgemeinen durch dieselben, für das Ohioöl angeführten Eigenschaften, charakterisirt,

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 18, 215. — [2]) Chem.-Ztg. 1896, S. 69. — [3]) Trudy bak. etc. 11, 80. — [4]) Chem. Revue 1896, S. 86. — [5]) Ueber das Vorkommen von Oel in Oran vgl. Evrard, Génie Civil 29, 235, und ferner über Oel in Wyoming Knight u. Slosson, School of Mines Bulletins, Petroleum Series Nr. 1, 1896, June.

nur ist seine Aehnlichkeit mit dem russischen Oele noch ausgesprochener [1]).

Da in Folge der Erschöpfung der pennsylvanischen Oelfelder die Technik ausgedehnten Gebrauch von den Ohioölen machen mufs und trotz des Fraas'schen Processes und energischer Schwefelsäurereinigung der Schwefel nicht vollständig eliminirt wird, hat die analytische Prüfung des Leuchtöles auf Schwefel an Bedeutung gewonnen [2]). Nach Heusler ist Schwefelwasserstoffentwickelung beim Kochen einer Petroleumprobe mit einem Körnchen Aluminiumchlorid ein sicheres und einfaches Erkennungsmittel für Schwefel im Petroleum. — Ob mittelst dieses Reagens Petroleum technisch entschwefelt werden kann, mufs einstweilen dahingestellt bleiben.

Wie bei allen älteren chemischen Industrien ist auch in der Mineralölindustrie die Fabrikpraxis der Wissenschaft vorangeeilt und es macht sich daher der Mangel an guten Untersuchungsmethoden, an deren Hand sowohl der Betrieb zu überwachen, als auch die Handelsproducte zu untersuchen sind, dringend fühlbar. Von verschiedenen Seiten sind Vorschläge zu einheitlichen Prüfungsmethoden gemacht worden [3]), die dazu führten, dafs ein von Zaloziecki, Singer, Aisinmann und Klimont gezeichneter Aufruf [4]) an Mineralölchemiker erlassen wurde, in welchem zur Erzielung einer Vereinbarung angeregt wird. — Von wichtigeren Studien, die als Vorarbeiten angesehen werden können, seien an dieser Stelle die folgenden erwähnt.

Singer betont in einer ausführlichen Abhandlung, betitelt: „Ueber die Ausdehnungscoëfficienten der Mineralöle und ihre Beziehungen zur Bestimmung der Zündpunkte“ [5]), die Wichtigkeit der Kenntnifs der Ausdehnungscoëfficienten für die Technik. Die Arbeit enthält eine willkommene Zusammenstellung der einschlägigen Literatur und den Nachweis, dafs die Ausdehnungscoëfficienten rumänischer Rohöle durchschnittlich gröfser sind, als die der amerikanischen, russischen und galizischen Oele. Eindringlichster Nachdruck wird auf den folgenden Satz gelegt: Bei Rohölfractionen ist der Ausdehnungscoëfficient bei irgendwie genaueren Bestimmungen der Zündpunkte nicht zu vernachlässigen; bei Residuen und hochsiedenden Oelen führt eine Vernachlässigung der Ausdehnung zu falschen Resultaten. — Holde [6]) weist jedoch aus früheren Versuchen von

---

[1]) Die Mabery'schen Arbeiten über schwefelhaltiges Petroleum sind durch die Aufsätze in der Chem. Revue 1896, S. 149, 169, 193, 206 leicht zugänglich gemacht. — [2]) Vgl. Engler, Chem.-Ztg. 1896, S. 197; Kifsling, ibid., S. 199; Aufrecht, ibid., Repert., S. 203. — [3]) Holde, Chem. Revue 1896, S. 1, 18; Charitschkoff, ibid., S. 58; Kifsling, ibid., S. 113; Singer, ibid., S. 122; Zaloziecki, ibid., S. 146. — [4]) Ibid., S. 281. — [5]) Ibid. 1896, S. 216, 232, 248, 264, 282, 297. — [6]) Chem. Revue 1897, S. 52.

Martens und erneuten eigenen Bestimmungen nach, dafs dies unnöthig ist.

Holde giebt eine Zusammenfassung seiner Untersuchungen über das Erstarrungsvermögen von Schmierölen[1]). Es wird nachgewiesen, dafs den in den Oelen suspendirten „Pech“- und „Asphalt“theilchen die unregelmäfsigen Befunde bei Untersuchung auf Fliefsvermögen zuzuschreiben seien, da sie, wenn einmal beim Abkühlen ausgeschieden, sich nicht so leicht wieder vollständig lösen.

Archbutt[2]) schlägt vor, die Verdampfbarkeit der Mineralöle in einem neuen Apparate zu bestimmen, der eine gemessene Menge von Luft oder Dampf anzuwenden gestattet.

Die im Vorjahre erwähnte Agitation für die Erhöhung des Flammpunktes des Leuchtöles hat zur Einsetzung einer parlamentarischen Commission seitens des englischen Unterhauses geführt, vor welcher diese volkswirthschaftlich aufserordentlich wichtige Frage in ihrer gesammten Tragweite aufs Ausführlichste zur Erörterung kam. Die hervorragendsten Experten der verschiedensten Länder — Gelehrte, Techniker, Industrielle, Händler mit Lampen — wurden berufen und die von denselben ertheilte Auskunft liegt in einem starken Quartbande — 918 Seiten — als Blaubuch[3]) vor. Unzweifelhaft mufs diese Zusammenstellung als der wichtigste Beitrag zu dieser Frage angesehen werden, im Vergleich zu welchem die von Lobry de Bruyn[4]) angeregte Discussion weit in den Schatten tritt. Da die Commission ihre Arbeiten nicht beendet hat, wird im laufenden Jahre während der Parlamentssitzung weiteres Material gesammelt werden, so dafs die Frage gewissermafsen noch sub judice ist. Es kann jedoch jetzt schon als merkwürdig bezeichnet werden, wie diametral einander entgegengesetzt die Ansichten der einzelnen wissenschaftlichen Experten ist (z. B. Kast und Engler). Einstweilen lassen sich die Sachverständigen in zwei Lager theilen, deren Schlachtruf ist: Hie höherer Flammpunkt, Hie bessere Lampen, indem die einen die unzweifelhaft bestehenden Gefahren auf zu niedrigen Flammpunkt, die anderen auf schlechte Lampenconstructionen zurückführen. — Die Frage des Transportes und der Aufbewahrung von Petroleum im Grofsen wie im Kleinen hat ebenfalls sich der ausführlichsten Discussion erfreut und das Blaubuch wird auch nach dieser Richtung als eine vollständige Zusammenstellung angesehen werden können[5]).

---

[1]) Chem. Revue 1896, S. 229. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, p. 326. — [3]) Petroleum Report., Eyre u. Spottiswoode, London 1896. — [4]) Chem.-Ztg. 1896, S. 251. — [5]) Einen Einzelfall bespricht Kifsling in seinem Aufsatze: Die Schutzvorrichtungen an Erdöltanks. Dingl. Polyt. Journ. 299, Heft 5 (1896).

In technischer Beziehung ist wenig zu berichten. Ein von der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentirter Mischapparat soll sich für die Säuerung der Leuchtölfraction sehr gut bewähren gegenüber der bisher prakticirten Methode der Luftmischung, bei welcher eine Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die Kohlenwasserstoffe nicht vermieden werden kann [1]). Patente, die die Solidificirung des Petroleums für Heizzwecke zum Gegenstande haben, erscheinen immer noch auf der Bildfläche. Soweit sich solche Versuche auf Einführung im Grofsen erstrecken, scheinen sie dem Berichterstatter utopisch zu sein, da man sich kaum ein idealeres Brennmaterial als Petroleum vorstellen könnte.

Durch eine Modification des Destillationsprocesses der schweren Petroleumfractionen, deren Residuum gewöhnlich Koks ist, gelang es Byerley [2]) asphaltartige Producte herzustellen. Das Verfahren besteht im Einblasen von Luft in die destillirende Flüssigkeit, wodurch ein Verkoken an den heifsen Blasenwänden vermieden wird. Vier Hauptproducte werden hierbei gebildet: Flüssiger Asphalt, Dachasphalt, Strafsenasphalt und „Byerlit" oder Firnifsasphalt.

Das letztgenannte Product ist vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff, erweicht bei 110° und beginnt bei 126° zu fliefsen. — Der „Byerlit" sei besonders darum erwähnt, weil er dem natürlichen, in Utah vorkommenden Bitumen „Gilsonit" sehr ähnlich sein soll.

Eine ausführliche Studie über diesen „Gilsonit" ist von Day [3]) veröffentlicht worden. An derselben Stelle giebt Sadtler [4]) eine zusammenfassende Darstellung der über Asphalt und Bitumen veröffentlichten Kenntnisse. — Schliefslich sei noch erwähnt, dafs die Lobsanner Asphaltindustrie von Jasper [5]) beschrieben worden ist.

Die Werthbestimmung von Mineralölen für die Gasfabrikation wurde bisher stets in kleinen Versuchsanlagen unter Bedingungen bestimmt, die den im Grofsen geltenden möglichst angepafst waren. Helfers [6]) hat einen Laboratoriums-Vergasungsapparat beschrieben, der unter Anwendung von nur 40 g Material genaue Resultate liefert, so dafs die Laboratoriumscontrole des Betriebes zu einer einfachen Operation geworden ist.

---

[1]) Vgl. die Arbeiten Ostrejko's, Trudy bak. etc. 1895 [2], p. 21; 1896 [4] p. 19, [6] p. 1. — [2]) Mabery und Byerley, Amer. Chem. Journ. 18, 141. — [3]) Journ. Franklin Institute 140, 221; Chem. Revue 1896, S. 224, 236, 252, 269. — [4]) Ibid. 140, 198. — [5]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 44 [4], 387. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 650.

Theer- und Farbenchemie.

Von

Richard Meyer.

Das Jahr 1896 hatte drei bemerkenswerthe Ausstellungen zu verzeichnen, auf welchen auch die Producte der Theer- und Farbenindustrie mehr oder weniger weitgehend vertreten waren: die Berliner Gewerbeausstellung, die bayerische Landesausstellung in Nürnberg und die schweizerische Landesausstellung in Genf. Der Charakter dieser drei Veranstaltungen war ein sehr verschiedener. Einmal die Millionenstadt mit ihrer grofsartigen und weit verzweigten Betriebsamkeit — immerhin eine Stadt, in welcher vor Allem solche Gewerbe sich entwickeln und lebenskräftig erhalten, welche die Herstellung grofser Werthe auf relativ beschränktem Raume gestatten, und bei denen daher die verfeinerte Intelligenz des Arbeiters oder Handwerkers das wesentlichste Moment bildet. Dann eines der reich begabtesten Länder des Deutschen Reiches, in dessen Grenzen fast jede Art menschlicher Thätigkeit fruchtbaren Boden gefunden hat: die Land- und Forstwirthschaft nicht minder als Kunst und Industrie, von den groben Holzarbeiten des bayerischen Waldes bis zu den geschmackvollsten Erzeugnissen des Münchener und Nürnberger Kunstgewerbes. — Endlich das kleine Bergvolk der Schweizer Eidgenossen, dem die spröde Natur zunächst kaum etwas Anderes bot, als das schwellende Grün seiner Alpen und die schäumende Kraft seiner tosenden Bäche, und dessen zähe Art es dennoch verstanden hat, sich die höchsten Güter menschlicher Cultur zu erobern.

In Berlin interessirten für unser Fach in erster Linie die Ausstellungen der chemischen Fabrik für Theerproducte Rud. Rütger's und diejenige der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, welche ihre bekannten Erzeugnisse in ausgezeichneter Weise zur Anschauung gebracht hatten. Von der letztgenannten Firma wurden auch die synthetischen Entwickler

für Photographie in reicher Auswahl vorgeführt. Erwähnt sei noch eine als Ursol bezeichnete braune Farbe für Pelzwerk, welche auf den Haaren selbst durch Oxydation von p-Phenylendiamin oder p-Amidophenol u. dergl. erzeugt wird[1]). Von anderen Ausstellern standen den genannten am nächsten die Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering und J. D. Riedel, beide mit einer hervorragenden Sammlung ihrer synthetischen Heilmittel vertreten, zu denen sich bei ersterer noch die photographischen Chemikalien gesellten. In der Ausstellung von J. D. Riedel erregte u. A. die Vorführung der Phenacetin- und Sulfonalfabrikation in ihren Roh-, Zwischen- und Endproducten besonderes Interesse. Kunheim u. Co. hatten in erster Linie die von ihnen vertretene anorganische Grofsindustrie zur Anschauung gebracht; von specielleren Producten fielen ferner auf: die Erzeugnisse aus Gasreinigungsmasse, die Cer- und Thorpräparate aus Monacitsand, Oxalsäure, Calciumcarbid und comprimirte Gase; von Theerproducten: α- und β-Naphtol. S. Marasse hatte, neben Leim und Cyankalium, auch die nach seinem patentirten Verfahren bereitete Salicylsäure[2]) ausgestellt. Auf die interessante Ausstellung der Gesellschaft für flüssige Gase Raoul Pictet u. Co. sei im Vorbeigehen noch kurz verwiesen.

In Nürnberg concentrirte sich das Interesse des Farbenchemikers ziemlich ausschliefslich auf die Ausstellung der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Sie erfüllte einen besonderen Pavillon inmitten des wundervollen Ausstellungsparkes. Neben den Roh-, Zwischen- und Endproducten ihres Betriebes brachte sie ganz besonders ihre grofsartigen Wohlfahrtseinrichtungen zur Anschauung. Eine an ziffernmäfsigen Angaben und Abbildungen reiche Broschüre bot willkommene Erleichterung für die Orientirung und eine Stütze für das Gedächtnifs. Aufserdem aber fanden sich an den Wänden der drei Zimmer zahlreiche und werthvolle Notizen. So gleich bei den Rohproducten, wo der Besucher durch die folgenden Ziffern über die quantitativen Verhältnisse der heutigen Theerfarbenindustrie belehrt wurde. Hiernach geben:

1000 kg Steinkohlen: 50 kg Theer;

daraus:	0,4 kg	Benzole,
daraus:	0,3 „	Fuchsin oder
	0,5 „	Anilinblau; ferner
	0,3 „	Anthracen,
daraus:	0,3 „	Alizarin oder
	0,3 „	Alizarinblau; ferner
	1,0 „	Naphtalin,
daraus:	0,35 „	Indigo.

[1]) H. Erdmann, D. R.-P. 47349 v. 26. Oct. 1888; 51073 v. 6. Juli 1889; 80814 v. 25. Aug. 1894. — [2]) Jahrb. 4, 482 (1894); 5, 418 (1895).

Die letztere Ziffer bezieht sich auf die Synthese des Indigblaus aus dem Phtalimid, nach dessen Umwandlung in Anthranilsäure [1]. Die Indigobildung auf der Faser war an anderer Stelle durch das „Indophor" (Indoxylcarbonsäure) [2] zur Anschauung gebracht. Aus der reichen Ausstellung der Farbstoffe seien hier nur hervorgehoben: die vergleichenden Tragproben von Militärtuchen, welche einerseits mit natürlichen Farbstoffen — Indigo, Blauholz —, andererseits mit Alizarin- oder Anthracenblau bezw. Alizarinschwarz (Naphtazarin) gefärbt waren [3]. Ferner fielen die zahlreichen, mit „Indoinblau" [4] bedruckten Kattunproben auf; anscheinend hat dieser indigoähnliche Farbstoff aus diazotirtem Safranin und β-Naphtol dem früher so beliebten „Acetinblau" [5] starken Abbruch gethan.

Von statistischen Angaben möge hier Folgendes erwähnt werden. Die Fabrik wurde im Jahre 1865 mit 30 Arbeitern begründet; im Mai 1896 beschäftigte sie 4800, daneben ca. 100 wissenschaftlich gebildete Chemiker, 30 Ingenieure und 230 kaufmännische Beamte. Ihr Jahresconsum beziffert sich gegenwärtig auf 100 000 t Rohmaterialien, 190 000 t Steinkohlen, 9 600 000 cbm Leuchtgas und 12 000 000 cbm Wasser. Die Gesammtausdehnung ihrer Rheinwasserleitung beträgt 20 km, die der Gasleitungen 25 km; normalspurige Bahngeleise 33 km; elektrische Stromleitung 23 km; Telephonleitungen 35 km; Signalleitungen 17 km. Die Zahl der elektrischen Bogenlampen beträgt 470, der Glühlampen 6400, der Telephone 100.

Aufser der Hauptanlage in Ludwigshafen bestehen Filialfabriken in Neuville a. Saône in Frankreich und in Butirki bei Moskau.

Die Wohlfahrtseinrichtungen waren durch Beschreibungen, Zeichnungen und Modelle erläutert. Um einen Begriff von dem weitsehenden und humanen Geiste zu geben, welcher sie geschaffen hat, seien sie hier nur kurz aufgezählt. An 78 Beamten- und 492 Arbeiterwohnungen nebst Speiseanstalten schliefsen sich die der Krankenpflege dienenden Anlagen: das Krankenhaus für Lungenleidende in Dannenfels am Fufse des Donnersberges, 400 m über dem Meere; ein Erholungshaus für ältere Arbeiter und Reconvalescenten in Kirchheimbolanden [6]; ein Schwesternhaus; ein Männerbad; ein Frauen- und Kinderbad; ein Asyl für Wöchnerinnen; eine Haushaltungsschule. In Vorbereitung ist die Errichtung eines Gesellschaftshauses und einer Volksbibliothek für die Arbeiter. Zu der Krankencasse leistet die Fabrik, aufser ihrem gesetzlichen Beitrage, noch freiwillige Krankengeldzuschüsse; sie gewährt ihren

[1] Jahrb. 1, 496 (1891). — [2] Ibid. 5, 514, 533 (1895). — [3] Vgl. Jahrb. 4, 473 (1894); 5, 405, 528 (1895). — [4] Jahrb. 2, 473 (1892). — [5] Spritlösliches Indulin, mit Glycerinacetat vermischt und auf tannirter Baumwolle durch Aufdruck und Dämpfen fixirt. — [6] Stiftung des Directors Dr. Brunck.

Arbeitern in Zeiträumen von je fünf Jahren bestimmt geregelte Dienstaltersprämien; an Invaliden ihres Personals zahlt sie Zulagen zu der ihnen zukommenden Reichsinvalidenrente, an Wittwen und Waisen besondere Unterstützungen. Ferner ist noch zu erwähnen: die Dr. C. Glaser'sche Stiftung, aus welcher solchen Arbeitern, welche in Folge von Krankheit einen Theil ihrer Leistungsfähigkeit eingebüfst haben, durch Zuweisung einer gröfseren Geldsumme die Schaffung einer anderen Existenz erleichtert werden soll; endlich die Pensionscasse der Beamten.

Aufser dem Ludwigshafener Riesenwerke sind noch zu erwähnen: die Chemische Fabrik Mich. Barthel u. Co. in Regensburg-Wien und die Firma Knoll u. Co. in Ludwigshafen. Erstere hatte Theerproducte ausgestellt; letztere Alkaloide und andere pharmaceutische Präparate, wie „Thyraden", „Medulladen" etc.

In der Schweiz hat die Fabrikation der Theerfarbstoffe sich qualitativ und quantitativ in einem Grade entwickelt, welcher in Rücksicht auf die Gröfse des Landes und auf die der chemischen Industrie wenig günstigen äufseren Verhältnisse geradezu erstaunlich ist. In einer bei Gelegenheit der Genfer Ausstellung abgefafsten, an vielen interessanten Einzelheiten reichen Schrift: „Histoire de l'industrie suisse des matières colorantes artificielles", giebt G. F. Jaubert für die jährliche Production der einzelnen europäischen Länder die folgenden Ziffern[1]):

Deutschland	90	Millionen Franken
Schweiz	16	„ „
Frankreich	8—10	„ „
England	8—9	„ „

Die Schweiz folgt also gleich auf Deutschland; ihre Production beträgt fast $1/5$ der deutschen, während ihre Bevölkerungsziffer nur etwa $1/16$ der Einwohnerzahl des Deutschen Reiches ausmacht.

Die Genfer Ausstellung gab ein glänzendes Bild dieser bedeutenden Industrie. Von den acht Schweizer Theerfarbenfabriken hatten sich fünf betheiligt, nämlich: J. R. Geigy u. Co.; die Gesellschaft für chemische Industrie; L. Durand, Huguenin u. Co.[2]); die Baseler chemische Fabrik Bindschedler; diese alle in Basel; ferner die Société chimique des usines du Rhône (P. Monnet) in Lyon und La Pleine bei Genf. Unter den ausgestellten Producten traten naturgemäfs besonders diejenigen hervor, welche der Erfinderthätigkeit der ausstellenden Firmen ihren Ursprung verdanken. Ferner die altbekannten Geigy'schen Extracte. Daneben zahlreiche synthetische Heilmittel, Süfs- und Riechstoffe u. s. f.

---

[1]) Vgl. Jahrb. 1, 397 (1891); 3, 416 (1893). — [2]) Die drei zuerst genannten Firmen hatten ihre Ausstellungen durch Broschüren erläutert.

Neben diesen Vertretern der Farbenindustrie verdient noch die Ausstellung von B. Siegfried in Zofingen, des „Schweizer Kahlbaum", eine ehrenvolle Erwähnung, welche durch die Vergleichung mit dem Berliner Vorbilde hinreichend charakterisirt sein wird.

Im Anschlusse an das Vorstehende sei schliefslich noch kurz auf die altrussische Gewerbe- und Kunstausstellung in Nischny-Nowgorod 1896 verwiesen[1]). Eine einheimische Theerfarbenindustrie giebt es in Rufsland bisher noch nicht; nur eine Anzahl Filialen deutscher und schweizerischer Fabriken verarbeiten halbfertige Fabrikate ihrer Stammhäuser für die russischen Färbereien und Druckereien. Diese waren auf der Ausstellung reichlich vertreten. Von russischen Ausstellern auf dem Farbengebiete erwähnt der unten citirte Bericht nur die grofse Fabrik von W. Stoljaroff in Moskau, welche Farbhölzer und Extracte, Tannin u. dergl., vor Allem zahlreiche Arten von Sandelholz nebst den daraus gewonnenen Extracten vorgeführt hatte.

Die Nürnberger Ausstellung hat uns gezeigt, wie die deutsche Grofsindustrie die materielle und geistige Wohlfahrt ihrer Beamten und Arbeiter zu heben sucht. Ein anderes leuchtendes Vorbild für diese Bestrebungen haben seit Jahrzehnten auch die Höchster Farbwerke gegeben. Das verflossene Jahr brachte ein erneutes Zeugnifs hierfür durch die Schrift von Dr. G. Grandhomme: Die Fabriken der Actiengesellschaft Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning zu Höchst a. M. in sanitärer Beziehung, welche eben in vierter Auflage erschien, nur drei Jahre nach der dritten Auflage[2]). Diese schnelle Folge spricht wohl genügend für das Interesse, mit welchem die Fortentwickelung dieser grofsartigen Humanitätsanlagen in den Kreisen der Betheiligten verfolgt wird.

Im vorjährigen Berichte wurde mitgetheilt, dafs für Ungarn und Rufsland neue Patentgesetze vorbereitet werden. Das abgelaufene Jahr hat einer ganzen Anzahl von Ländern solche Gesetze oder Gesetzentwürfe gebracht.

Zunächst ist der russische Entwurf am 1. Juli 1896 Gesetz geworden[3]). Wie sich nun zeigt, nimmt er gegen den chemischen Erfinder — in diesem Falle in erster Linie den deutschen — eine geradezu feindselige Haltung ein, da er chemische Erfindungen — auch die zur Herstellung der betreffenden Producte dienenden Verfahren und Apparate — von der Patentirung ausschliefst[4]). Auch

[1]) Chem.-Ztg. 20, 644. — [2]) Jahrb. 3, 417 (1893). — [3]) Chem.-Ztg. 20, 529, 941. — [4]) Nach einer inzwischen erschienenen Notiz (Chem.-Ztg. 21, 458) soll diese Wirkung durch das Ausführungs-Reglement abgeschwächt, bezw. theilweise aufgehoben werden; inwieweit dies gegenüber dem klaren Wortlaute des Gesetzes möglich ist, mufs dahin gestellt bleiben.

das Schweizer Patentgesetz, zu welchem im abgelaufenen Jahre eine Vollziehungsordnung erlassen wurde [1]), konnte den chemischen Erfindungen noch immer keinen Schutz gewähren, da dieser durch die Bundesverfassung negirt wird.

Ferner hat Oesterreich an Stelle seines alten „Privilegiengesetzes“ ein Patentgesetz erhalten, welches am 11. Januar 1897 publicirt worden ist [2]). Es lehnt sich eng an das deutsche Vorbild an und kennt, ebenso wie dieses, kein Stoffpatent; vielmehr schützt es nur das Verfahren, welches zur Herstellung der betreffenden Producte dient.

Auch Portugal [3]), die Vereinigten Staaten von Nordamerika [4]), Costa-Rica [5]), Peru [6]) und Japan [7]) haben Gesetze oder Verordnungen zum Schutze der Erfindungen erlassen, bezw. die bestehenden abgeändert — gewifs ein sprechender Beweis dafür, wie der technische Fortschritt allmählich sich den ganzen Erdball erobert.

Im Anschlusse an die im vorjährigen Berichte gegebene Statistik über die Thätigkeit des deutschen Patentamtes sei auf die diesmaligen hierauf bezüglichen Angaben nur verwiesen [8]). Besonders hervorzuheben ist aber eine Untersuchung über die Dauer der Vorprüfung im Patentertheilungsverfahren vor dem Kaiserlichen Patentamte [9]). Aus derselben geht hervor, dafs 1895 zwischen der Anmeldung und der Ertheilung der Patente aller Patentclassen im Durchschnitt eine Frist von 312 Tagen lag [10]); in der Patentclasse 22 — Farbstoffe — dagegen erreichte diese Durchschnittsdauer die aufserordentliche Höhe von 533 Tagen. Es wird ausgeführt, dafs die übermäfsig lange Dauer des Vorprüfungsverfahrens bei den chemischen Patentgesuchen sich nur zum Theil aus den gröfseren Schwierigkeiten bei der Prüfung dieser Patentanmeldungen im Vergleiche mit den mechanischen erklärt; vielmehr sei sie auf organisatorische Mifsstände zurückzuführen, zu deren Abhülfe Vorschläge gemacht werden; näher hierauf einzugehen, ist im Rahmen dieses Berichtes nicht möglich.

Was den praktischcu Werth der meisten Patente betrifft, so spricht sich P. Friedlaender [11]) gelegentlich einer Besprechung der im letzten Jahre ertheilten Azofarbenpatente folgendermafsen aus: „Berücksichtigt man, dafs in fast jedem der genannten Patente nicht nur einer, sondern eine ganze Anzahl von Farbstoffen beschrieben werden, welche angeblich stets einen bedeutenden „technischen Fortschritt“ (das Postulat des Patentamtes) aufzuweisen

[1]) Chem.-Ztg. 21, 111. — [2]) Ibid. 20, 341, 433; 21, 167, 329. — [3]) Ibid. 20, 724. — [4]) Ibid. 21, 262. — [5]) Ibid. 20, 941. — [6]) Ibid. 20, 983. — [7]) Ibid. 21, 167. — [8]) Chem. Ind. 20, 127; Chem.-Ztg. 20, 93. — [9]) Chem. Ind. 19, 221. — [10]) Die Minimalfrist betrug 104, die Maximalfrist 1797 Tage! — [11]) Chem.-Ztg 20, 882 (1896).

haben, dafs aber in der That kaum 1 Proc. der patentirten Verbindungen zur technischen Verwendung gelangen, so erinnert das Verfahren dieser Patentirungen lebhaft an ein Schiefsen ins Blaue, mit der Hoffnung, hin und wieder aus Zufall einen Treffer zu erzielen. Als mildernder Umstand mufs allerdings hervorgehoben werden, dafs gegenwärtig der voraussichtliche Werth eines neuen Farbstoffes im Moment seiner Patentirung häufig noch gar nicht beurtheilt werden kann und daher der verlangte Nachweis des technischen Fortschrittes vom Entdecker objectiv schwer bona fide beizubringen ist." — Dem gegenüber darf wohl geltend gemacht werden, dafs bei einem Schiefsen ins Blaue schwerlich 1 Proc. Treffer erzielt werden würden; hier aber liegt es in der Natur des Zieles, dafs ohne die 99 Fehlschüsse auch der eine Treffer nicht gemacht werden würde. Planlosigkeit ist den Bestrebungen auf dem Gebiete der Farbentechnik gewifs nicht vorzuwerfen; und die erfolglosen Patente sind ebensowenig als verlorene Arbeit anzusehen, wie negative Resultate bei der wissenschaftlichen Forschung.

In patentrechtlicher Hinsicht sei auch diesmal wieder auf eine gerichtliche Entscheidung principieller Natur verwiesen [1]). Sie wurde in einem zwischen den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning einerseits und R. Holliday and Sons andererseits in Amerika geführten Processe gefällt, welcher sich auf die Sulfosäuren des Rosanilins mit 22 Kohlenstoffatomen [2]) (Triamido-o-tolylcarbinol) bezog. Es handelte sich dabei wesentlich um den Begriff der „unknown equivalents", d. h. Körper, welche einem durch Patent geschützten Producte technisch äquivalent sind (z. B. Homologe), aber zur Zeit der Patentirung noch nicht bekannt waren. Ein näheres Eingehen auf diese subtile Frage ist hier nicht thunlich.

Literatur. Von grofser Bedeutung für die Theer- und Farbenchemie ist das Erscheinen des dritten Theiles der „Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, an der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen deutschen Reichspatente dargestellt von Dr. P. Friedlaender", Berlin 1896. Dieses wichtige Quellenwerk enthält die sämmtlichen deutschen Reichspatente, welche sich auf die Erzeugnisse aus dem Steinkohlentheer beziehen, in wörtlicher Wiedergabe. Aufser den Farbstoffen umfafst es auch die zu ihrer Herstellung dienenden Zwischenproducte; ferner synthetische Heilmittel, Riechstoffe, Süfsstoffe und ähnliche Producte der modernen organisch-chemischen Technik. Welches ungeheure und stets wachsende Material zu bewältigen war, wird

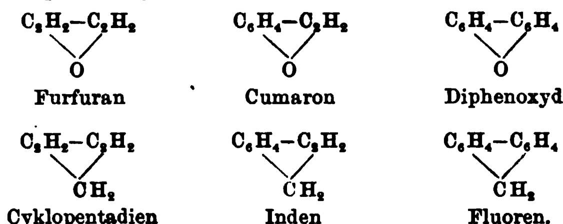
---

[1]) Chem.-Ztg. 20, 719. — [2]) D. R.-P. 59775, v. 17. December 1889. Jahrb. 1, 457 (1891).

am besten aus einer ziffernmäfsigen Vergleichung der bisher vorliegenden Theile hervorgehen: Während der erste Theil die 10 Jahre von 1877 bis 1887 in 614 Seiten behandelte und die Patentnummern von 426 bis 43644 umfafste, waren im dritten Theile für die vier Jahre 1890 bis 1894 1043 Seiten erforderlich und auf diesen die Patente Nr. 54657 bis 84849 zu bearbeiten.

Der Theer und seine Bestandtheile.

Als vor sechs Jahren G. Krämer und A. Spilker das Inden im Steinkohlentheer entdeckten[1]), sprachen sie in Rücksicht auf die Beziehungen dieses Kohlenwasserstoffs zum Fluoren die Vermuthung aus, dafs auch ein Körper C_5H_6 im Steinkohlentheer enthalten sein dürfte, dem der systematische Name Cyklopentadien zu ertheilen wäre, und der zu den beiden genannten Verbindungen in derselben Beziehung stehen würde, wie Furfuran zum Cumaron und Diphenoxyd:

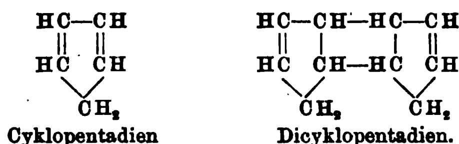


Auf das Vorhandensein dieses fraglichen Kohlenwasserstoffs deuteten auch einige Beobachtungen von Roscoe[2]) und von Étard und Lambert[3]), durch welche derselbe aber nicht bestimmt charakterisirt wurde. Kürzlich ist es nun den zuerst genannten Chemikern gelungen, des Gesuchten habhaft zu werden[4]). Sie isolirten ein Polymerisationsproduct desselben von der Formel $C_{10}H_{12}$ aus dem Benzolvorlaufe, sowie aus dem Compressionsproducte des Oelgases, welches gleichfalls auf Reinbenzol verarbeitet wird. Es zeigte sich, dafs diese Producte bei längerem Stehen ihren Siedepunkt erhöhen; alsdann konnte aus ihnen durch Fractioniren im luftverdünnten Raume oder mit Wasserdampf eine zwischen 160 bis 175° siedende Fraction gewonnen werden, welche bei directem Erhitzen den monomolekularen Körper liefert. Derselbe stellt das vermuthete Cyklopentadien dar. Dieses siedet bei 41°; von concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure wird es unter explosionsartiger Einwirkung verkohlt. Verdünnte Säuren

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 3276 (1890). — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 232, 348. — [3]) Compt. rend. 112, 945. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29 552 (1896).

und Alkalien verharzen es. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es einen Silberspiegel; mit Halogenen und Haloidsäuren bildet es Additionsproducte.

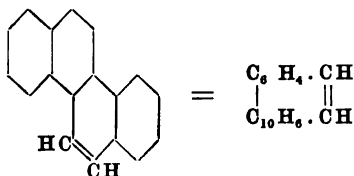
Das interessanteste Verhalten des Cyklopentadiens ist der leichte und ganz spontan stattfindende Uebergang in die dimolekulare Verbindung $C_{10}H_6$; dieselbe siedet bei 760 mm, unter theilweisem Uebergang in C_5H_6, bei ca. 170°; bei vermindertem Luftdrucke läfst sie sich unzersetzt destilliren. Die nähere Constitution beider Kohlenwasserstoffe entspricht wohl den Formeln



Die Verfasser sprechen die Vermuthung aus, dafs solche polymerisirte Körper wie das Dicyklopentadien bei pyrogenen Zersetzungen vielfach entstehen; sie verweisen besonders auf die hochsiedenden Petroleumfractionen und halten es für nicht unwahrscheinlich, dafs der in Nordamerika und Rufsland geübte „Cracking-Procefs", der die Spaltung der schwerer verwerthbaren hoch siedenden Bestandtheile des Erdöls in niedriger siedende Leuchtöle bezweckt, zum kleinen Theil auch auf der Umwandlung derartiger polymolekularer in monomolekulare Verbindungen basirt.

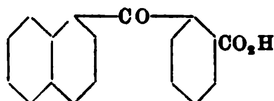
Zu der von Luck eingeführten Anthracenbestimmung, welche auf der Ueberführung des Kohlenwasserstoffs in Anthrachinon und Wägung des letzteren nach passender Reinigung besteht, machte H. Basset[1]) den Vorschlag, das Anthrachinon einige Zeit mit Chromsäurelösung und Salpetersäure zu kochen; reines Anthrachinon soll hierdurch keinen weiteren Gewichtsverlust erleiden, wohl aber das aus technischen Anthracenen erhaltene (2 Proc. und mehr).

Die Constitution des Chrysens, über welches vor drei Jahren ausführlicher berichtet wurde[2]), konnte bisher nicht als vollkommen sicher ermittelt gelten; aus der pyrogenen Synthese wurde aber mit Wahrscheinlichkeit auf die Formel

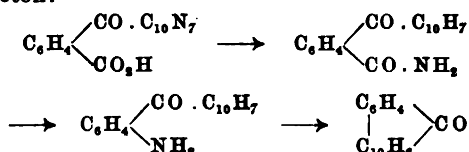


[1]) Chem. News 73, 178. — [2]) Jahrb. 3, 419 f. (1893).

geschlossen. C. Graebe[1]) hat nun die Richtigkeit dieser Annahme bewiesen. Ausgehend von einer Naphtylphenylketonsäure, deren Constitution zu



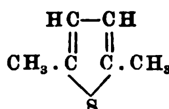
bestimmt wurde, gelangte er durch die folgende Reactionskette zum Chrysoketon:



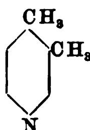
Hieraus aber geht die α-Stellung der einen CH-Gruppe im Chrysenmoleküle, und somit die obige Formel des Chrysens hervor.

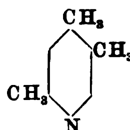
Thiophenhaltiges Benzol kann nach A. Haller und E. Michel[2]) durch Behandeln mit Aluminiumchlorid gereinigt werden; ebenso wird Toluol von Thiotolen befreit.

K. Keiser[3]) hat das Thioxen des Theers eingehender untersucht. Durch Ueberführung in wohlcharakterisirbare Sulfamide stellte er fest, dafs das Thioxen sich gleich dem Xylol im Theer in mehreren Isomeren findet. Unter diesen erwies sich eines als identisch mit dem synthetischen 1, 4-Dimethylthiophen:



Aus dem Basengemenge des Steinkohlentheers isolirte F. B. Ahrens[4]), aufser dem schon im vorigen Jahre erwähnten Parvolin[5]), ein neues Lutidin und ein neues Collidin, welchen nach den durch Oxydation aus ihnen erhaltenen Säuren die Formeln





ertheilt werden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 826 (1896). — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 390, 1065; vergl. auch Fr. Heusler, Zeitschrift f. angew. Chem. 1896, S. 288, 318; Jahrb. 5, 410 (1895). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2560 (1895); vergl. Jahrb. 5, 138 (1895). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2996 (1896). — [5]) Jahrb. 5, 408 (1895).

Zwischenproducte der Theerindustrie.

Literatur. Die Derivate des Naphtalins, welche für die Technik Interesse besitzen, übersichtlich zusammengestellt von E. Täuber und R. Norman, Berlin 1896. Mit der Herausgabe dieses 219 Seiten in Quart umfassenden Werkchens ist ein vor vier Jahren von dem einen der Verfasser gegebenes Versprechen [1]) in Erfüllung gegangen. Die betheiligten wissenschaftlichen und industriellen Kreise werden dies jedenfalls mit Genugthuung begrüfsen. Im Gegensatze zu dem alle bekannten Naphtalinderivate umfassenden Tabellenwerke von Fr. Reverdin und H. Fulda [2]) haben sich die Verff. im Wesentlichen auf die Amido- und Oxynaphtalinsulfosäuren, die Diamido-, Dioxy- und Amidooxynaphtaline und deren Sulfosäuren beschränkt, und konnten ihren Stoff daher etwas ausführlicher behandeln. Die beiden genannten Werke ergänzen sich somit auf das Erfreulichste.

Bei der Darstellung des m-Dinitrotoluols, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3(\overset{2,4}{N}O_2)_2$, entsteht zu etwa 10 Proc. ein öliges Nebenproduct, welches technisch nicht zu verwerthen ist. B. Lepsius [3]) constatirte, dafs dieses „Tropföl“ eine Mischung von 1,2,4-Dinitrotoluol (Schmelzpunkt 70,5°), 1, 2, 6-Dinitrotoluol (Schmelzp. 65,2°) und 1, 2, 4, 6-Trinitrotoluol (Schmelzp. 80,5°) ist, dessen Flüssigsein auf der Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Mischung beruht.

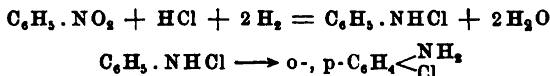
Die Reduction des Nitrobenzols zu β-Phenylhydroxylamin, $C_6H_5 . NH . OH$ mittelst Zinkstaub und Wasser [4]) liefert sehr wechselnde und meist wenig befriedigende Ausbeuten. Um diese „Launen“ der Methode zu vermeiden, ist dieselbe von verschiedenen Seiten verbessert worden. H. Wislicenus [5]) empfiehlt amalgamirtes Aluminium in ätherischer Lösung; E. Bamberger und M. Knecht [6]) wandten Zinkamalgam und Aluminiumsulfat in wässerig-alkoholischer Lösung an; C. Goldschmidt [7]) konnte fast alles Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin reduciren und jede Bildung von Anilin vermeiden, indem er Zinkstaub in ätherischer Lösung unter Zusatz von etwas Wasser und Chlorcalcium auf Nitrobenzol einwirken liefs.

L. Gattermann [8]) hat seine Studien über die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper [9]) auf zahlreiche weitere Fälle ausgedehnt und dabei im Allgemeinen den früheren analoge

---

[1]) Jahrb. 2, 426 (1892). — [2]) Ibid. 3, 428 (1893). — [3]) Chem.-Ztg. 20, 839 (1896). — [4]) Jahrb. 4, 477 (1894); 5, 412 (1895). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 494; Journ. f. prakt. Chemie 54, 18. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 863, 1052, Fufsnote. — [7]) Ibid. 2307. — [8]) Ibid. 3034, 3037, 3040. — [9]) Vgl. Jahrb. 3, 175, 423 (1893); 4, 477 (1894); 5, 412 (1895).

Ergebnisse erhalten. Er verwandte die Reaction auch zu interessanten Elektrosynthesen, bezüglich derer auf das Kapitel Organische Chemie verwiesen sei. — W. Löb [1]) constatirte bei der Elektrolyse des Nitrobenzols in salzsaurer Lösung die Bildung von o- und p-Chloranilin; er vermuthet folgenden Verlauf der Reaction, wobei das bisher unbekannte Phenylchloramin als Zwischenglied auftreten würde:



$$C_6H_5.NO_2 + HCl + 2H_2 = C_6H_5.NHCl + 2H_2O$$

$$C_6H_5.NHCl \longrightarrow o\text{-}, p\text{-}C_6H_4<^{NH_2}_{Cl}$$

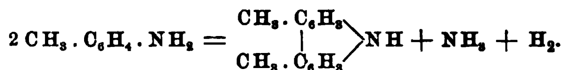
Der Vorgang der Oxydation des Anilins, welcher je nach den Versuchsbedingungen zu sehr verschiedenen Producten führt — Azobenzol, grünes Emeraldin, Anilinschwarz u. s. w. —, ist von H. Caro [2]) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht worden. Er erhielt mit Permanganat in alkalischer Lösung neben Azobenzol einen gelben Körper, der sich in saurer Lösung bald in Anilinschwarz verwandelt und bei der Reduction p-Amidodiphenylamin, $C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2$, giebt. Durch neutrale Oxydationsmittel läfst sich dieses wieder in die gelbe Substanz zurückverwandeln; diese ist dem Azobenzol isomer und stellt vermuthlich das Phenylchinondiimid (I):





dar. Mit Hypochlorit giebt letzteres ein schön krystallisirendes Chlorchinonimid, welches mit Wasser Ammoniak abspaltet und in Phenylchinonimid (II) übergeht.

H. Seyberth [3]) beobachtete im Helme einer zur Destillation von o-Toluidin benutzten eisernen Retorte das Vorhandensein brauner Ansätze, in denen das bisher nicht bekannte o-Ditolylimid oder Dimethylcarbazol aufgefunden wurde. Es bildet sich durch Ueberhitzen des Toluidins, und konnte auch beim Durchleiten von o-Toluidindampf durch eine glühende Röhre erhalten werden [4]):



$$2\,CH_3.C_6H_4.NH_2 = \begin{matrix} CH_3.C_6H_3 \\ | \\ CH_3.C_6H_3 \end{matrix}\!\!>NH + NH_3 + H_2.$$

Primäre aromatische Amine mit freier bezw. besetzter p-Stellung können nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [5]) dadurch von

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1894 (1896). — [2]) Chem.-Ztg. 20, 840 (1896). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2594 (1896). — [4]) In ganz analoger Weise entsteht bekanntlich auch gewöhnliches Carbazol aus Anilin (bezw. Diphenylamin). — [5]) D. R.-P. 87615 vom 5. Sept. 1895.

einander getrennt werden, dafs die ersteren sich mit Formaldehyd zu Diphenylmethanbasen, wie

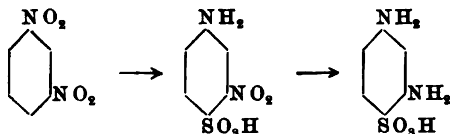


condensiren lassen, die letzteren aber nicht.

P. Dobriner und W. Schranz[1]) haben die von H. Reinhardt[2]) angegebene Methode zur Bestimmung von Anilin neben o- und p-Toluidin und vice versa, welche darauf beruht, dafs nascirendes Brom Anilin in ein Tribromderivat, die Toluidine dagegen in die Dibromderivate umwandelt, auf ihre Brauchbarkeit geprüft, insbesondere für die Untersuchung solcher Mischungen, welche von der einen Base nur kleine Mengen enthalten. Sie bestätigten die Anwendbarkeit der Methode, brachten aber zugleich einige kleine Abänderungen an. — Dieselben[3]) benutzten die Bromirung zur Bestimmung der Feuchtigkeit im Anilin, o- und p-Toluidin: Es wird der Verbrauch an Bromirungsgemisch in gleichen Gewichtsmengen der feuchten und der getrockneten Basen bestimmt. Dabei zeigte sich, dafs die letzten Antheile an Feuchtigkeit durch geglühte Potasche nicht entfernt werden.

Eine Bestimmung der p-Sulfanilsäure, 1, 4-$C_6H_4.SO_3H.NH_2$, führt K. Brenzinger[4]) aus, indem er Bromwasser einwirken läfst, wodurch, unter glatter Abspaltung der Sulfogruppe in Gestalt von Schwefelsäure, Tribromanilin, $C_6H_2Br_3.NH_2$ gebildet wird. Durch Ermittelung der Schwefelsäure wird auf die Menge der vorhandenen Sulfanilsäure geschlossen. Da die isomere Metanilsäure, 1, 3-$C_6H_4.SO_3H.NH_2$ durch Brom keine solche Spaltung erfährt, so können auf diese Weise Verunreinigungen an p-Sulfanilsäure in ihr leicht bestimmt werden.

Durch Einwirkung von neutralem Natriumsulfit auf m-Dinitrobenzol erhielten R. Nietzki und G. Helbach[5]), in Folge Reduction einer Nitrogruppe und gleichzeitiger Sulfirung eine Sulfosäure des m-Nitranilins, welche durch weitere Reduction die entsprechende m-Phenylendiaminsulfosäure liefert:



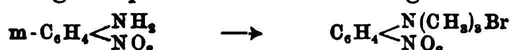
In analoger Weise erhielt Piria schon 1851 durch Umsetzung von α-Nitronaphtalin, $C_{10}H_5.NO_2$ mit Ammoniumsulfit Naphtion-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 34, 734. — [2]) Chem.-Ztg. 17, 413. — [3]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 34, 740. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 131. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2448 (1896); D. R.-P. 86097 v. 28. Febr. 1895.

säure, 1,4-$C_{10}H_6 . SO_3H . NH_2$. Aehnliche Reactionen waren seitdem in der Naphtalinreihe schon wiederholt beobachtet worden [1], an Nitrokörpern der Benzolreihe aber noch nicht.

W. A. Tilden und J. H. Millar [2]) untersuchten die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aromatische Amine in ätherischer Lösung und fanden, dafs es dabei meist als das Chlorid der salpetrigen Säure wirkt, seltener auch chlorirend. So werden Anilin und andere primäre Basen in Diazoamidoverbindungen bezw. Diazochloride übergeführt, Methyl- und Dimethylanilin, sowie Diphenylamin in die Nitrosoderivate u. s. f.

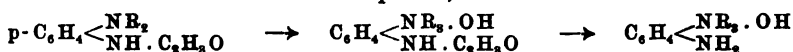
Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [3]) stellten aromatische Amidoammoniumbasen dar, welche als Azocomponenten Verwendung finden sollen. Man gelangt zu denselben auf verschiedenen Wegen. Der eine nimmt seinen Ausgang von den entsprechenden Nitroammoniumbasen. Solche Körper haben W. Städel und H. Bauer [4]) schon 1886 durch Alkylirung der primären Nitramine dargestellt:



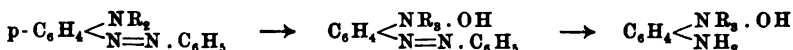
Nach den Angaben der Patentschrift können dieselben Körper auch durch Nitriren der Ammoniumbasen erhalten werden. — Durch Reduction gehen sie in die Amidokörper über:



deren Chlorhydrate in Form der gut krystallisirenden Zinkdoppelsalze isolirt werden können. — Andererseits kann man auch von Derivaten aromatischer Diamine ausgehen, in denen eine Amidogruppe so umgewandelt ist, dafs sie keine basischen Eigenschaften mehr bedingt, diese der Alkylirung unterwerfen und die entstehenden Producte in bekannter Weise spalten, z. B.:





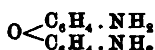


C. Häufsermann und H. Teichmann [5]) erhielten durch Erhitzen von p-Nitrophenolkalium mit p-Nitrochlorbenzol den p-Dinitrophenyläther:



[1]) Vgl. Jahrb. 4, 487 (1894); 5, 421 (1895). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 659. — [3]) D. R.-P. 87 997 vom 28. Febr. 1895; 88 557 vom 1. Juni 1895. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1939. — [5]) Ibid. 29, 1446 (1896).

welcher durch Reduction p-Diamidophenyläther:



liefert. Letzterer läfst sich diazotiren und mit geeigneten Componenten zu Diaminfarbstoffen kuppeln, unter welchen sich einzelne durch bemerkenswerthe Klarheit des Tones auszeichnen.

Das schon im vorigen Jahrgange [1]) erwähnte Diamidodibenzylsulfid:



stellen Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. [2]) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf p-Amidobenzylalkohol dar.

W. Vaubel [3]) machte Mittheilung über die Gehaltsbestimmung von Benzidin und Tolidin. Neben dem Schmelzpunkte wird für diese ihr Verhalten gegen Nitrit als mafsgebend angenommen; da aber die genannten Substanzen meist durch andere Basen verunreinigt sind, welche gleichfalls auf Nitrit einwirken, so giebt diese Bestimmung kein brauchbares Resultat. Verf. schlägt deshalb vor, Benzidin und Tolidin in Form ihrer schwer löslichen Sulfate abzuscheiden und im Filtrate die verunreinigenden Basen mittelst Nitrit zu bestimmen; doch giebt auch diese Methode, besonders wegen der durch Salzsäure bedeutend erhöhten Löslichkeit des Benzidin- bezw. Tolidinsulfats nur annähernde Resultate.

Ueber die Fabrikation des Dehydrothiotoluidins machte L. Paul [4]) einige nähere Angaben.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. [5]) erhielten durch Kochen primärer m-Diamine mit Schwefel in passendem Lösungsmittel unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff geschwefelte Basen, welche zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden sollen.

Die Skraup'sche Chinolinsynthese ist von Chr. A. Knüppel [6]) dahin modificirt worden, dafs er statt der organischen Nitroverbindungen anorganische Oxydationsmittel, wie Arsensäure, verwendet. In vielen Fällen soll dadurch die Umsetzung glatter erfolgen und Harzbildung vermieden werden. Unter anderem wurde so β-Amidoalizarin in Alizarinblau übergeführt.

Ueber die Natur der Diazo- und i-Diazoverbindungen ist auch im vergangenen Jahre wieder viel gearbeitet und discutirt worden; insbesondere, ob geometrische Isomerie in dieser Gruppe

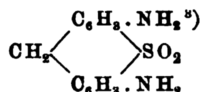
---

[1]) Jahrb. 5, 417 (1895). — [2]) D. R.-P. 87059 vom 15. Febr. 1895. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 163. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 681. — [5]) D. R.-P. 86096 vom 15. Nov. 1894. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 703 (1896); D. R.-P. 87334 vom 25. Novbr. 1894.

vorhanden bezw. nachgewiesen ist. Ein endgültiges Ergebnifs wurde wieder nicht erzielt; der gegenwärtige Stand der Frage ist in dem Kapitel „Organische Chemie“ (S. 147, f.) kurz und übersichtlich dargelegt worden.

Der Vorgang der Diazotirung ist von S. Niementowski und J. Roszkowski [1]) nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden. Es ergab sich unter Anderem, dafs freies Anilin und Anilinsalze mit Nitriten in wässeriger Lösung unter Bildung von Diazoamidobenzol, resp. seiner Metallsalze, $(C_6H_5)_2N_3Me$, reagirt. In sauren Lösungen entstehen in bekannter Weise die Salze des Diazobenzols. Die Reactionen wurden besonders in ihrer Abhängigkeit von Concentration und elektrolytischer Leitfähigkeit studirt.

Für die Ausführung des Diazotirungsprocesses ist eine Notiz von E. Täuber [2]) von Interesse, welcher angiebt, als Indicator für freie salpetrige Säure neben Diazoverbindungen das Chlorhydrat des p-Diamidodiphenylmethansulfons



anzuwenden. Dasselbe wird in wässeriger Lösung durch die geringste Spur von salpetriger Säure intensiv blau gefärbt und soll für Tüpfelproben weit bequemer sein als Jodkaliumstärkepapier.

Im vorigen Jahre wurde berichtet, dafs die Tetrazoverbindungen des Benzidins u. dergl. sich mit Thiosulfaten, sowie mit den Salzen der Naphtolsulfosäuren zu festen, schwer löslichen und haltbaren Verbindungen umsetzen [4]). Wie ferner die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst am Main [5]) gefunden haben, zeigen die Diazoverbindungen bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäure allgemein eine solche Beständigkeit, dafs sie im luftverdünnten Raume bei 45° C. ohne wesentliche Zersetzung zur Trockne verdampft werden können. Man erhält so Diazoverbindungen in concentrirter oder fester Form, welche sehr beständig sind, sich gut wieder in Wasser lösen, und deren Lösungen ohne Weiteres zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser benutzt werden können. Die in der Entzündlichkeit der Diazoverbindungen liegende Gefahr beseitigt oder vermindert man, indem man sie mit unverbrennlichen Mitteln, wie Schwefelsäure, Thonerde oder Natriumsulfat mischt, oder diese Zusätze gleich den einzudampfenden Lösungen beigiebt. — Das auf solche Weise bereitete feste p-Nitro-

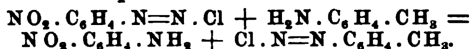
[1]) Anz. Akad. d. Wiss. Krakau 1896, S. 324; Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 1158 (1896). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2271 Anmerk. (1896). — [3]) Ibid. 27, 2806 (1894). — [4]) Jahrb. 5, 416 f. (1895); s. ferner P. Becker, D. R.-P. 86 367 v. 10. Sept. 1895. — [5]) D. R.-P. 85 387 v. 28. Oct. 1894.

diazobenzolsulfat wurde als Azophorroth P. N. bereits im vergangenen Jahre erwähnt [1]).

Nach einem weiteren Patente der genannten Firma [2]) bilden die Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen der Amidoazokörper mit Chlorzink Doppelsalze, welche in Folge ihrer guten Haltbarkeit als geeignet für die Verwendung in der Färberei und Lackfabrikation bezeichnet werden. Die als braune krystallinische Niederschläge erhaltenen Chlorzinkdoppelsalze sind in Wasser löslich, schwer bezw. nicht löslich dagegen in verdünnter bezw. concentrirter Salzsäure.

Die Fabr. de prod. chim. de Thann et de Mulhouse [3]) erhielten in ähnlicher Weise Verbindungen der Diazo- bezw. Polyazosalze mit Nitrobenzolsulfosäure und deren Homologen, welche nicht nur haltbar, sondern wegen ihrer genügenden Löslichkeit für Färberei und Druckerei geeignet sind.

Die eigenthümlichen, schon vor vielen Jahren von P. Griefs beobachteten Atomverschiebungen bei der Einwirkung von Diazokörpern auf Amine, welche gelegentlich in unserem erstmaligen Berichte erwähnt wurden [4]), haben C. Schraube und M. Fritsch zum Gegenstande eingehenderer Studien gemacht [5]). Sie erhielten aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und p-Toluidin: Diazotoluolchlorid und m-Nitranilin; aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und p-Toluidin: Diazotoluolchlorid und p-Nitranilin:



$$NO_2.C_6H_4.N{=}N.Cl + H_2N.C_6H_4.CH_3 =$$
$$NO_2.C_6H_4.NH_2 + Cl.N{=}N.C_6H_4.CH_3.$$

Bei Umkehrung der Verhältnisse, also z. B. in einer Mischung von p-Diazotoluolchlorid und m- oder p-Nitranilin, oder Sulfanilsäure, tritt eine Wanderung der Diazogruppe in saurer Lösung nicht ein. In den angegebenen Fällen aber ist dieselbe nahezu vollkommen und verläuft ebenso wie bei der Darstellung der gemischten Diazoamidoverbindungen: Die Diazogruppe wandert von dem negativen zu dem positiven Molekültheile. — Es werden diese Verhältnisse dann noch nach verschiedenen Richtungen weiter erörtert, bezüglich dessen auf die Originalabhandlung verwiesen werden mufs.

Th. Zincke [6]) suchte in Gemeinschaft mit B. Helmert die

---

[1]) Jahrb. 5, 530 (1895); (vergl. auch Chem.-Ztg. 20, 221, 277). Ch. Gafsmann (Lehne's Färber-Ztg. 1896 bis 1897, S. 67) weist ferner darauf hin, dafs Feer schon 1891 im Bull. soc. industr. de Mulhouse die Herstellung haltbarer Doppelsalze der Diazokörper bekannt gemacht hat, und dafs die Chlorzinkverbindungen bereits 1894 von der Firma Wacker u. Schmidt in Mühlhausen in den Handel gebracht, dafs die Fabrikation aber in Folge der doch noch zu grofsen Zersetzbarkeit wieder aufgegeben wurde. — [2]) D. R.-P. 89437 v. 21. Jan. 1896. — [3]) D R.-P. 88949 v. 26. Juli 1894. — [4]) Jahrb. 1, 439 (1891). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 287 (1896). — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 53, 91; Liebig's Annal. 291, 313.

Frage zur Entscheidung zu bringen, ob den **Azimidoverbindungen** die von **Griefs** angenommene symmetrische (I), oder, entsprechend der **Kekulé**'schen Auffassung, die unsymmetrische Formel (II) zukommt:



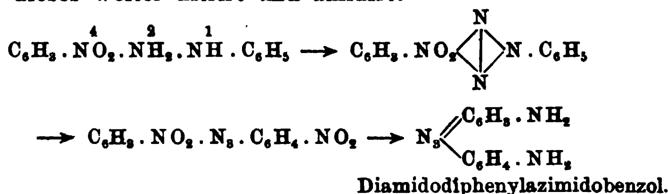
Die Ergebnisse sprechen für die unsymmetrische Formel II, scheinen aber nicht in allen Fällen ganz entscheidend zu sein; bei den einfachsten Vertretern der Gruppe liegt vielleicht Tautomerie vor.

Zweifach amidirte Phenylazimidobenzole stellten die **Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.**[1]) dar, um sie als Componenten für substantive Baumwollazofarbstoffe zu verwenden. Beispielsweise erhält man solche Körper ausgehend von dem 2, 4-Dinitrochlorbenzol. Mit aromatischen Aminen setzt sich dieses zu Dinitrodiphenylamin bezw. dessen Homologen um:



$$C_6H_3\overset{2,4}{(NO_2)_2}\overset{1}{Cl} + H_2N.C_6H_5 = HCl + C_6H_3\overset{2,4}{(NO_2)_2}.\overset{1}{NH}.C_6H_5.$$

Durch partielle Reduction gelingt es, die in o-Stellung zur Imidgruppe befindliche Nitrogruppe zu amidiren; das so entstandene o-Diamin wird dann mittelst salpetriger Säure in das Azimid übergeführt, dieses weiter nitrirt und amidirt:



Diamidodiphenylazimidobenzol.

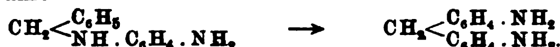
Die Kenntnifs der Reaction zwischen Formaldehyd und Anilin, welche durch das Methylenanilin — Anhydroformaldehydanilin — zum Diamidodiphenylmethan führt[2]), hat durch ein neues Patent der **Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.**[3]) eine sehr bemerkenswerthe Erweiterung erfahren. Es war nämlich möglich, als Zwischenproduct das **p-Amidobenzylanilin** zu isoliren. Dasselbe bildet sich bei der Einwirkung von Methylenanilin auf Anilin und salzsaures Anilin, oder schon von Formaldehyd auf ein Gemenge von Anilin und salzsaurem Anilin in der Kälte:

[1]) D. R.-P. 85388 v. 16. Jan. 1895; 88337 v. 26. Nov. 1895. — [2]) Jahrb. 1, 445 (1891). — [3]) D. R.-P. 87934 v. 6. Sept. 1895.





Letzteres lagert sich beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin, oder auch mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin, ja schon mit verdünnter Salzsäure in Diamidodiphenylmethan um:

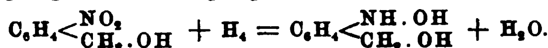


Diese Erfahrung ist um so interessanter, als Formaldehyd sich mit primären Aminen in alkalischer Lösung zu Diimidbasen vereinigt, welche sich dann gleichfalls in die isomeren Diamidodiphenylmethane umlagern lassen [1]).

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydroxylamin erhielten Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. [2]) ein rothes Condensationsproduct, welches als ein polymeres Anhydroproduct des p-Hydroxylaminbenzylalkohols



aufgefafst wird. Der p-Hydroxylaminbenzylalkohol selbst wird erhalten, wenn man p-Nitrobenzylalkohol unter den für die Hydroxylaminstufe geeigneten Bedingungen reducirt:



Derselbe geht durch Einwirkung von Säuren gleichfalls in das rothe Condensationsproduct über. — Dieses liefert mit Anilin und salzsaurem Anilin p-Leukanilin. Alle aromatischen Hydroxylamine mit freier p-Stelle verhalten sich analog.

Ueber die technische Gewinnung von o- und p-Nitrophenol machte L. Paul [3]) nähere Mittheilungen. Bekanntlich entstehen bei der Nitrirung des Phenols beide Isomeren neben einander und können durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden. Das p-Nitrophenol dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Phenacetins, sowie des als photographischer Entwickler (Rodinal) benutzen p-Amidophenols, während die o-Verbindung zur Erzeugung des als Componente für substantive Baumwoll-Azofarbstoffe wichtigen Anisidins benutzt wird. Für die Fabrikation liegt nun eine Schwierigkeit in dem Umstande, dafs die o-Verbindung in sehr viel gröfserer Menge gebraucht wird als der p-Körper, und es wäre deshalb wichtig, eine Methode zu besitzen, welche womöglich den ersteren allein liefert. Nach einem Patente der Farben-

---

[1]) Jahrb. 4, 492 (1894). — [2]) D. R.-P. 87972 v. 21. Sept. 1895. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 587.

fabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) soll man zu diesem Zwecke p-Phenolsulfosäure in die Nitrosulfosäure $C_6H_3.\overset{4}{SO_3H}.\overset{2}{NO_2}.\overset{1}{OH}$ überführen und aus dieser dann die Sulfogruppe abspalten; doch konnte der Verf. nach diesem Verfahren nicht mehr als 25, höchstens 33 Proc. der Theorie an o-Nitrophenol erhalten. — Auch eine abweichende Reihenfolge in der Anwendung dieser Reactionen erwies sich zur Darstellung des Dianisidins nicht geeignet. — Verf. beschreibt u. a. auch die Reduction des o-Nitrophenols zu o-Amidophenol mittelst Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung.

Auf die Einführung der Methylsulfonsäuregruppe in Phenole erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) ein Patent. Nach demselben läfst man Formaldehyd bei Gegenwart neutraler Sulfite in wässeriger Lösung auf die betreffenden Phenole einwirken, und erhält so z. B. den Körper $C_{10}H_6.\overset{2}{OH}.\overset{1}{CH_2}.SO_3H$. Die Reaction ist ausgedehnter Anwendung fähig und gestattet, in technisch leicht ausführbarer Weise eine grofse Zahl neuer, auf anderem Wege kaum zugänglicher Substanzen darzustellen, welche als Antiseptica und für die Farbentechnik von Bedeutung sind.

Das Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co.[3]) stellte eine Reihe von Nitrosoverbindungen der m-Amidophenole dar, welche zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden sollen.

Der 2,5-Dichlorbenzaldehyd, $C_6H_3.\overset{1}{CHO}.\overset{2,5}{Cl_2}$, bezw. ein durch Chlorirung des Benzaldehyds entstehendes Gemisch bildet das Ausgangsmaterial für die Fabrikation mehrerer Farbstoffe der Malachitgrünreihe, welche von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel unter verschiedenen Namen in den Handel gebracht werden (siehe den Abschnitt Di- und Triphenylmethanfarbstoffe). R. Gnehm und E. Bänziger[4]) haben die Bedingungen der Reaction, welche der Herstellung des genannten Zwischenproductes zu Grunde liegt, eingehender studirt. Es zeigte sich, dafs durch Behandlung von Benzaldehyd mit Jod und Antimonpentachlorid[5]) neben dem als Hauptproduct auftretenden 2,5-Dichloraldehyd noch o- und m-Monochlorbenzaldehyd und ein zweiter Dichlorbenzaldehyd (CHO : Cl : Cl = 1 : 3 : 4) entsteht; ferner wurden das symmetrische Tetrachlorbenzol und Hexachlorbenzol aufgefunden, von denen das erstere vermuthlich erst durch Zersetzung bei der Destillation gebildet wird.

[1]) D. R.-P. 43 515 v. 24. Juni 1887. — [2]) D. R.-P. 87 335 v. 14. März 1895. — [3]) D. R.-P. 86 086 v. 16. März 1894. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 875 (1896). — [5]) R. Gnehm, Amer. Patent 315 932.

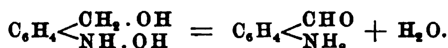
Durch eine eigenthümliche, zum Theil intramolekulare Oxydation bezw. Reduction gelangten J. R. Geigy u. Co. in Basel[1]) vom p-Nitrotoluol zum p-Amidobenzaldehyd:



$$p\text{-}C_6H_4<^{CH_3}_{NO_2} \longrightarrow p\text{-}C_6H_4<^{CHO}_{NH_2}$$

Die Umsetzung wird durch Erhitzen mit einer Lösung von Schwefel in wässerig-alkoholischer Alkalilauge oder in rauchender Schwefelsäure u. dergl. bewirkt. In gleicher Weise werden die Homologen und andere Substitutionsproducte des Toluols in substituirte p-Amidobenzaldehyde übergeführt.

Ferner erhielten Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[2]) p-Amidobenzaldehyd durch Erhitzen des oben (Seite 407) erwähnten p-Hydroxylaminbenzylalkohols mit Lösungsmitteln bei Gegenwart oder Abwesenheit von Säuren oder Alkalien:

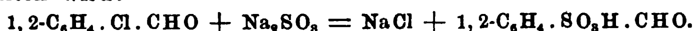


$$C_6H_4<^{CH_2.OH}_{NH.OH} = C_6H_4<^{CHO}_{NH_2} + H_2O.$$

Aus den wässerigen Lösungen kann der p-Amidobenzaldehyd durch Ausschütteln mit Aether in farblosen, wasserlöslichen Kryställchen erhalten werden; dieselben verlieren aber bald ihre Wasserlöslichkeit und gehen in den amorphen, gelben Anhydro-p-amidobenzaldehyd über.

Der p-Amidobenzaldehyd läfst sich in Form seiner Benzylidenverbindung, $H_2N.C_6H_4.CH{=}N.C_6H_5$, nitriren[3]); der Nitro-p-amidobenzaldehyd bildet mit aromatischen Aminen Leukobasen der Triphenylmethanreihe.

J. R. Geigy u. Co. in Basel[4]) haben die interessante Beobachtung gemacht, dafs im o-Chlor- (Brom- oder Jod-) Benzaldehyd beim Erhitzen mit neutraler Sulfitlösung unter Druck das Halogen durch die Sulfogruppe ersetzt wird, wodurch in quantitativer Ausbeute und vorzüglicher Reinheit die Benzaldehyd-o-sulfosäure erhalten wird:



$$1,2\text{-}C_6H_4.Cl.CHO + Na_2SO_3 = NaCl + 1,2\text{-}C_6H_4.SO_3H.CHO.$$

In der aromatischen Reihe wird nach den bisherigen Erfahrungen diese Umsetzung im Allgemeinen erst durch die Anwesenheit einer benachbarten Nitrogruppe ermöglicht[5]). Die o-Benzaldehydsulfosäure soll zur Herstellung von Farbstoffen der Patentblaugruppe benutzt werden (vergl. den Abschnitt Di- und Triphenylmethanfarbstoffe).

Die o-Phtalsäure soll nach W. T. Howe[6]) in zwei Modificationen auftreten, deren Existenz er durch die Annahme erklärt,

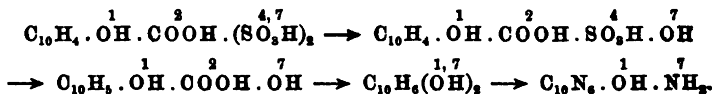
---

[1]) D. R.-P. 86874 v. 11. Mai 1895; 87255 v. 2. Aug. 1895. — [2]) D. R.-P. 89601 v. 26. März 1896. — [3]) Dieselben, D. R.-P. 89244 v. 4. Febr. 1896. — [4]) D. R.-P. 88952 v. 25. Febr. 1896. — [5]) Vergl. auch H. Erdmann, Jahrb. 2, 422 (1892). — [6]) Amer. Chem. Journ. 18, 390; Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 1141.

dafs in dem einen Falle die mit den Carboxylen verbundenen Kohlenstoffatome durch einfache, im anderen durch doppelte Bindung vereinigt sind. Diese Thatsache wäre von grofser theoretischer Tragweite; sie könnte aber auch beim praktischen Arbeiten mit Phtalsäure zu berücksichtigen sein. Eine eingehende kritische Bearbeitung der Sache durch C. Graebe[1]) führte jedoch hinsichtlich der behaupteten Isomerie zu völlig negativem Ergebnifs.

Bei der energischen Nitrirung des Naphtalins bildet sich bekanntlich stets ein Gemenge von 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin. Für die Technik kommt in erster Linie die 1,5-Verbindung in Betracht, da das daraus zu gewinnende 1,5-Naphtylendiamin zur Erzeugung substantiver Baumwollazofarbstoffe benutzt wird. Als leicht zugängliche Periverbindung ist aber auch der 1,8-Körper von Interesse, und Ch. Gafsmann[2]) untersuchte deshalb die Bedingungen, von denen das relative Mengenverhältnifs der Isomeren abhängig ist. Es ergab sich, dafs dieses wesentlich eine Function der Temperatur ist: 1,8-Dinitronaphtalin bildet sich hauptsächlich bei möglichst niederer Temperatur, speciell im Anfange beim Binitriren; 1,5-Dinitronaphtalin dagegen entsteht besonders bei höherer Temperatur. Die erstere Bedingung wird durch Anwendung möglichst concentrirter Säure begünstigt, und umgekehrt.

P. Friedlaender und S. Zinberg[3]) stellten durch successiven Abbau der 1, 2, 4, 7-Naphtocarbondisulfosäure das (schon früher bekannte) 1,7-Dioxynaphtalin und aus diesem weiter durch Einwirkung von Ammoniak das 7-Amido-1-naphtol dar:



$$C_{10}H_4.\overset{1}{OH}.\overset{2}{COOH}.(\overset{4,7}{SO_3H})_2 \longrightarrow C_{10}H_4.\overset{1}{OH}.\overset{2}{COOH}.\overset{4}{SO_3H}.\overset{7}{OH}$$

$$\longrightarrow C_{10}H_5.\overset{1}{OH}.\overset{2}{COOH}.\overset{7}{OH} \longrightarrow C_{10}H_6(\overset{1,7}{OH})_2 \longrightarrow C_{10}N_6.\overset{1}{OH}.\overset{7}{NH_2}.$$

Auch über das isomere 1-Amido-7-naphtol:



$$C_{10}H_6.\overset{1}{NH_2}.\overset{7}{OH},$$

welches durch Erhitzen der 1,7-Naphtylaminsulfosäure (δ-Säure von Clève) mit Aetznatron entsteht, werden nähere Angaben gemacht. Es vereinigt sich sowohl mit Alkalien, als mit Mineralsäuren zu Salzen, deren Lösungen violettblau fluoresciren. Wegen anderer interessanter Einzelheiten mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Im Anschlusse an seine Untersuchungen über 1,3-Amidonaphtol und 1,3-Diamidonaphtalin[4]) hat ferner P. Friedlaender

---

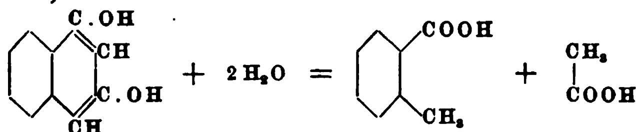
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2802 (1896). — [2]) Ibid. 29, 1243, 1521 (1896). — [3]) Ibid. 29, 37 (1896); ferner Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R.-P. 89539 v. 5. Dec. 1894. — [4]) Jahrb. 5, 419 f. (1895).

jetzt auch das 1,3-Dioxynaphtalin oder Naphtoresorcin, das einzige bis dahin unbekannte der zehn möglichen Dioxynaphtaline, dargestellt[1]). Er erhielt es gemeinsam mit H. Rüdt durch Sulfiren des 1,3-Amidonaphtols und Erhitzen der so gebildeten 1,3-Amidonaphtol-4-monosulfosäure mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure; durch letztere Operation wird die Sulfogruppe abgespalten und NH_2 durch OH ersetzt:

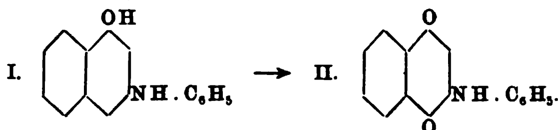


$$C_{10}H_6.\overset{1}{N}H_2.\overset{3}{O}H \longrightarrow C_{10}H_5.\overset{1}{N}H_2.\overset{3}{O}H.\overset{4}{S}O_3H \longrightarrow C_{10}H_6(\overset{1,3}{O}H)_2.$$

Mit Phtalsäureanhydrid giebt es ein Naphtofluoresceïn[2]); mit Nitrosodimethylanilin ein indigblaues Oxazin. Die Azoderivate des 1,3-Dioxynaphtalins unterscheiden sich scharf von ihren Isomeren und gleichen sehr denen des Resorcins. Durch Erhitzen mit Natronlauge wird es in Essigsäure und o-Toluylsäure gespalten[3]):

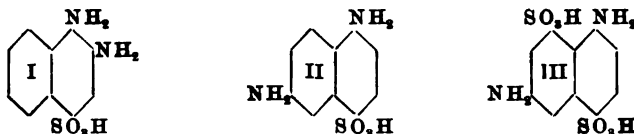


Kochen mit Anilin führt das Naphtoresorcin in Phenylamidonaphtol (I) über, welches in alkalischer Lösung an der Luft leicht zu α-Naphtochinonanil (II) oxydirt wird:

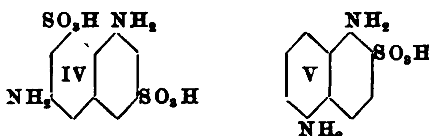


In ähnlicher Weise wie das 1,3-Dioxynaphtalin wurden auch einige Sulfosäuren desselben dargestellt.

Derselbe untersuchte in Gemeinschaft mit W. H. Kielbasinski eine Anzahl von Diamidonaphtalinsulfosäuren, insbesondere in Rücksicht auf die Frage, inwieweit die Basicität der einzelnen Naphtylendiamine durch den Eintritt von Sulfogruppen modificirt wird[4]). Von den Säuren



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1609 (1896); ferner Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., D. R.-P. 87429 v. 10. Febr. 1895. — [2]) Jahrb. 5, 468 (1895). — [3]) Vergl. ibid. 5, 419 (1895). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1978 (1896).

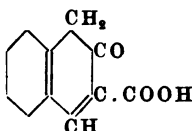


zeigten: I, III und IV keine basischen Eigenschaften; II erwies sich als gleichzeitig basisch und sauer, V dagegen als ausgesprochen basisch.

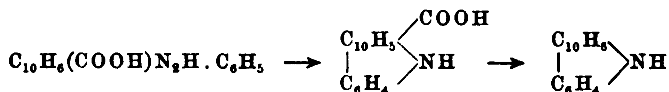
Die für die Darstellung von Azofarbstoffen wichtige γ-**Amidonaphtolsulfosäure** ist von **E. Täuber** und **Fr. Walder**[1]) näher untersucht worden. Diese Säure wird allgemein als $C_{10}H_5 . \overset{2}{NH_2} . \overset{8}{OH} . \overset{6}{SO_3H}$ angenommen; die Verff. weisen darauf hin, dafs diese Formel aber nicht als sicher gelten, und dafs die der fraglichen Säure auch vielleicht $C_{10}H_5 . \overset{2}{NH_2} . \overset{6}{OH} . \overset{8}{SO_3H}$ sein könne. Es gelang aber, die Säure in α-Naphtol überzuführen, wodurch die bisher angenommene Formel bestätigt wird.

O. N. Witt und **J. Dedichen**[2]) stellten durch Einwirkung eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 1,4-Amidonaphtol in Gegenwart von Natriumacetat das **1-Acetamido-4-naphtol**, $C_{10}H_6 . NH(C_2H_3O)OH$, dar und verwenden es — unter dem Namen „**Naphtacetol**“ — zur Darstellung von o-Azofarbstoffen des α-Naphtols (s. unter Azofarbstoffe, S. 423).

Für die 2,3-**Oxynaphtoësäure** hat kürzlich **R. Möhlau** die Formel



aufgestellt[3]), wonach sie nicht als Oxysäure, sondern als **Dihydro-2-keto-3-naphtoësäure** erscheint. **M. Schöpff**[4]) hat nun gefunden, dafs die Säure mit Phenylhydrazin in der That im Sinne eines Ketons reagirt: sie liefert ein Hydrazon, welches aber sogleich Ammoniak abspaltet und in **1,2-Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure** übergeht. Diese liefert dann durch Destillation über Zinkstaub das entsprechende **Phenylnaphtylcarbazol**:



---

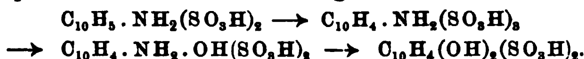
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2267 (1896). — [2]) Ibid. 29, 2945 (1896). — [3]) Jahrb. 5, 427 (1895). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 265 (1896).

Letzteres ist isomer mit dem von Graebe und Knecht[1]) aus dem Rohanthracen abgeschiedenen 2, 3-Phenylnaphtylcarbazol.

Die Zahl der auf die Darstellung von Naphtalinderivaten ertheilten Patente war diesmal geringer als in den letzten Jahren. Hervorgehoben seien hier nur die folgenden.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[2]) haben ein Verfahren zur Darstellung von m-Naphtylendiamin, bezw. Sulfosäuren desselben, und von Triamidonaphtalin angegeben. Beim Erhitzen von 1-Naphtol- oder 1-Naphtylamin-3-sulfosäure mit Ammoniak unter Druck wird stets 1, 3-Diamidonaphtalin, $C_{10}H_6(NH_2)_2$ erhalten; werden dagegen solche 1, 3-Naphtol- resp. Naphtylamindisulfosäuren, welche eine zweite Sulfogruppe im nicht substituirten Benzolkern enthalten, derselben Behandlung unterworfen, so resultiren Sulfosäuren des 1, 3-Naphtylendiamins; enthält die angewandte Sulfosäure im nicht substituirten Benzolkern statt der zweiten Sulfogruppe eine OH- oder NH_2-Gruppe, so resultiren Triamidonaphtaline.

Eine Disulfosäure des oben besprochenen Naphtoresorcins erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[3]) aus der 2-Naphtylamin-4, 8-disulfosäure C. Diese liefert durch Sulfirung eine neue β-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Alkalischmelze in eine Amidonaphtoldisulfosäure übergeht; durch Erhitzen mit Wasser wird dann letztere unter Ammoniakabspaltung in die Naphtoresorcindisulfosäure umgewandelt:



$$C_{10}H_5 . NH_2(SO_3H)_2 \longrightarrow C_{10}H_4 . NH_2(SO_3H)_3$$
$$\longrightarrow C_{10}H_4 . NH_2 . OH(SO_3H)_2 \longrightarrow C_{10}H_4(OH)_2(SO_3H)_2.$$

Dieselbe Säure war schon früher[4]) neben einer Isomeren aus der 2, 7-Naphtalindisulfosäure erhalten worden, welche bei weiterem Sulfiren in eine einheitliche Tetrasulfosäure übergeht; letztere liefert dann beim Verschmelzen mit Alkali die isomeren Dioxysulfosäuren:



$$C_{10}H_6(SO_3H)_2 \longrightarrow C_{10}H_4(SO_3H)_4 \longrightarrow C_{10}H_4(OH)_2(SO_3H)_2.$$

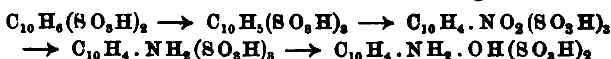
Die beiden Isomeren, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit der Natriumsalze trennen lassen, werden wegen der Farbe der aus ihnen darstellbaren Azofarbstoffe als „Gelbsäure“ und „Rothsäure“ unterschieden. — Nach dem neuen Verfahren wird allein die Gelbsäure rein und einheitlich gewonnen. — Durch Erhitzen dieser Säure mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren entsteht die Säure $C_{10}H_5 . \overset{7}{SO_3H} . \overset{1,8}{(OH)_2}$. Dieselbe soll zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe dienen, denen Klarheit, Lichtechtheit und besonders grofse Verwandtschaft zur Baum-

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. **202**, 1 (1880). — [2]) D. R.-P. 89061 vom 4. Dec. 1894. — [3]) D. R.-P. 89242 vom 14. März 1895. — [4]) D. R.-P. 79054 vom 17. Decbr. 1893.

wollfaser nachgerühmt wird; wegen letzterer Eigenschaft sollen sie sich gut zur Herstellung sehr dunkler Färbungen eignen [1]).

Eine als 1, 8, 4, 6-Amidonaphtoldisulfosäure K bezeichnete Periverbindung stellten Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. [2]) aus der 1, 5-(4, 8-)Naphtalindisulfosäure dar durch weiteres Sulfiren, Nitriren, Amidiren und Erhitzen mit Natronlauge:

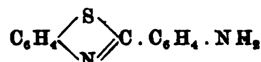


$$C_{10}H_6(SO_3H)_2 \longrightarrow C_{10}H_5(SO_3H)_3 \longrightarrow C_{10}H_4.NO_2(SO_3H)_3$$
$$\longrightarrow C_{10}H_4.NH_2(SO_3H)_3 \longrightarrow C_{10}H_4.NH_2.OH(SO_3H)_2$$

Sie ist in Wasser leicht löslich und giebt Azofarbstoffe von röthlicherem Tone als die isomere H-Säure ($OH:NH_2:SO_3H:SO_3H = 1:8:3:6$).

E. Fröhlich [3]) erhielt durch Einwirkung von Formaldehyd auf γ-Amidonaphtolsulfosäure eine Methylen-γ-amidonaphtolsulfosäure, welcher die Formel $CH_2(NH.C_{10}H_5.OH.SO_3H)_2$ ertheilt wird; sie soll zur Darstellung von Azofarbstoffen dienen [4]).

Das Dehydrothioanilin — offenbar identisch mit dem vor zwei Jahren [5]) besprochenen niederen Homologen des Dehydrothiotoluidins



haben A. G. Green und R. Clayton in Manchester [6]) in eine Sulfosäure übergeführt, welche zur Darstellung von Thiazolazofarbstoffen verwendet werden soll.

Eine mit Dehydrothiotoluidin isomere Base soll ferner nach einem Patente von A. G. Green in Heaton und R. Jansen in Manchester [7]) erhalten werden, wenn man 1 Thl. m-Xylidin und 1 Thl. Anilin mit 4 Thln. Schwefel auf 200 bis 240° C. erhitzt. Sie kann gleichfalls sulfirt und in Azofarbstoffe übergeführt werden.

Die Farbstoffe.

Allgemeines.

Literatur. Tabellarische Uebersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe von Gust. Schultz und P. Julius, dritte Auflage, Berlin 1897. Dieses noch am Schlusse des Jahres 1896 herausgegebene Werk ist auch diesmal von G. Schultz allein bearbeitet worden. Gegenüber den früheren Auflagen weist es mehrere grundsätzliche Abänderungen

---

[1]) D. R.-P. 86100 vom 24. Febr. 1895. — [2]) Amer. Pat. 563382 vom 30. Decbr. 1895. — [3]) D. R.-P. 88434 vom 3. Aug. 1895. — [4]) Vgl. aber Jahrb. 5, 424 (1895). — [5]) Jahrb. 4, 497 (1894). — [6]) Engl. Pat. 21786 vom 12. Nov. 1894. — [7]) Engl. Pat. 4448 vom 1. März 1895.

auf. Vor Allem eine schon auf dem Titel vermerkte Einschränkung: nur die noch jetzt im Handel befindlichen Farbstoffe sind aufgenommen worden; auf die seit Bearbeitung der früheren Auflagen vom Markte verschwundenen Producte wird im alphabetischen Register kurz verwiesen. Trotz dieser Einschränkung ist die Zahl der behandelten Farbstoffe gegen die zweite Auflage[1]) wieder von 392 auf 504 gestiegen. — Eine andere Abweichung betrifft die Formulirung der Farbstoffe, welche wohl unbedingt als eine grofse Verbesserung zu bezeichnen ist. Das Werk ist in der neuen Auflage für Jeden, der sich mit Farbstoffen befafst, ebenso unentbehrlich wie in den früheren. — Léon Lefèvre, Traité des matières colorantes organiques artificielles, de leur préparation industrielle et de leurs applications; ein ausführliches, zweibändiges Werk, welches seinen Gegenstand sowohl vom wissenschaftlichen, wie vom technischen Gesichtspunkte eingehend behandelt und mit zahlreichen Abbildungen und gefärbten bezw. gedruckten Mustern ausgestattet ist[2]). — A. Seyewetz und G. Sisley, Chimie des matières colorantes artificielles, weniger umfangreich als das vorige, erscheint in Lieferungen und ist noch nicht vollendet. — Dictionary of the Coal tar colours, compiled by George H. Hurst. Dieses Wörterbuch der Theerfarbstoffe erschien gegen Ende des Jahres 1896 in zweiter, stark vermehrter Auflage. Nach einer Besprechung in Lehne's Färberzeitung[3]) ist es in erster Linie für englische Bedürfnisse berechnet und nimmt demgemäfs (?) fast ausschliefslich auf englische Literatur und auf englische oder amerikanische Patente Bezug.

Eine besondere Art literarischer Erzeugnisse ist ferner von verschiedenen Farbenfabriken ausgegangen: es sind dies systematisch geordnete Anweisungen zur praktischen Verwendung der von den betreffenden Fabriken hergestellten Farbstoffe. Im verflossenen Jahre wurden die folgenden Werke dieser Kategorie herausgegeben: Die Theerfarbstoffe der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.; Die Farbstoffe der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld; Aetzdruck auf mit Benzidinfarbstoffen gefärbten Baumwollstoffen von derselben Firma; Die Diaminfarben der Farbenfabrik Leopold Cassella in Frankfurt a. M., ihre Eigenschaften und ihre Anwendung in der Färberei und Druckerei, bearbeitet von A. Kertesz, Leiter der Versuchsfärberei. Es sind recht umfangreiche, mit sehr vielen

---

[1]) Jahrb. 1, 414 (1891). — [2]) Eine sehr ausführliche Besprechung desselben von Fr. Reverdin findet sich in Lehne's Färberztg. 1895—96, S. 193. — [3]) 1896—97, S. 30.

Färbe- und Druckmustern versehene Bände. Näheres darüber siehe in dem Kapitel „Chemische Technologie der Spinnfasern“.

Ferner ist noch zu erwähnen, daſs L. Paul[1]) in einer Reihe von Monographien „Erfahrungen aus der Farbenfabrikation“ mitgetheilt hat, welche zum Theil durch schematische Zeichnungen der verwendeten Apparate erläutert sind; sie beziehen sich sowohl auf die Farbstoffe als die, zur Erzeugung der letzteren nöthigen Zwischenproducte und sind theilweise auch an anderen Stellen dieses Berichtes angeführt.

Endlich sei hier noch auf eine Abhandlung von A. Lohmann[2]) verwiesen, in welcher die Frage erörtert wird, ob die künstlichen neuen Farbstoffe das Indigoküpenblau verdrängen werden. Diese wichtige Angelegenheit wurde in diesen Berichten schon mehrfach berührt[3]), und dabei constatirt, daſs besonders die der Alizaringruppe angehörigen Beizenfarbstoffe von den Militärbehörden für die Färberei der Militärtuche zugelassen worden sind[4]). In der vorliegenden Abhandlung handelt es sich besonders um die Färbung der Baumwolle, für welche besonders einige neue Producte der Firma L. Cassella u. Co., nämlich Diaminogenblau verschiedener Marken und Diaminazoblau warm empfohlen werden. — Ohne Frage werden diese und ähnliche Producte sich mit der Zeit immer mehr Terrain erobern; eine wirkliche Verdrängung des Indigos durch dieselben ist aber wohl in absehbarer Zeit nicht zu erwarten.

St. v. Kostanecki hat Vorschläge zu einer neuen Classification der organischen Farbstoffe gemacht[5]). Zu dieser Frage ist historisch zu bemerken, daſs zuerst R. Nietzki im Jahre 1886 ein „natürliches System der organischen Farbstoffe“ aufgestellt und dasselbe seiner Darstellung zu Grunde gelegt hat[6]). Dieses System, den Umständen gemäſs modificirt und erweitert, ist in der Folge wohl von allen Bearbeitern des Gegenstandes wenigstens in den Grundzügen angenommen worden; es dient auch als Eintheilungsprincip in diesen Berichten.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 520, 556, 587, 619, 620, 679. — [2]) Lehne's Färberztg. 1895—96, S. 426, 446; 1897, 36. — [3]) Jahrb. 4, 473 (1894); 5, 405, 528 (1895). — [4]) Die preuſsische Eisenbahnverwaltung verlangt sogar neuerdings für die Uniformen ihrer Beamten Färbung mit Alizarinfarbstoffen an Stelle des Indigos wegen der ungenügenden Reibechtheit der in der Küpe gefärbten Tuche. — [5]) Verhandl. d. schweizer. naturf. Ges. Zürich 1896; Arch. d. scienc. phys. et naturelles 1896. — [6]) Organische Farbstoffe, Sonderabdruck aus dem Handwörterbuch der Chemie von A. Ladenburg; später erweitert zu des Verfassers bekannter „Chemie der organischen Farbstoffe.“

v. Kostanecki geht bei seinem Versuche von der Erwägung aus, dafs alle in den organischen Farbstoffen anzunehmenden Chromophore doppelte Bindungen enthalten. Ordnet man die Chromophore nach den Elementen, zwischen welchen die doppelte Bindung sich findet, so ergiebt sich folgende Classification:

a) Farbstoffe mit einem Chromophor:

C=C Dibiphenylenäthen [1]).
C=O Oxyketone, Oxycumarine, Oxyxanthone, Oxyflavone.
C=N Auramine, Thioflavine [2]), Flavanilin.
$N\langle^{O}_{O}$ Nitrofarbstoffe.
N=N Azofarbstoffe.
O
||
N=N Azoxyfarbstoffe.

b) Farbstoffe mit mehreren Chromophoren:

α. Chromophore streptostatisch (Farbstoffe vom Typus des Ketons):

C=C, C=O } Ungesättigte Oxyketone, Indogenide, Oxindogenide.
C=O, C=O } Oxydiketone, Oxydixanthone.
C=N, C=N } Hydrazonfarbstoffe [3]).
N=N, N=N } Disazofarbstoffe.
C=O, C=C, C=O } Indigo.

β. Chromophore cyklostatisch (Farbstoffe vom Typus des Chinons):

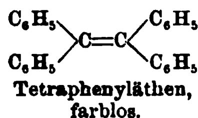
	C=C	C=O	C=N
C=O	Aurine Benzeïne Phtaleïne	Oxychinone	
C=N	Rosanilinfarbstoffe Pyronine	Indophenole Nitrosophenole	Indamine Azine Safranine Induline
C=N=O	—	Resazurin	—

[1]) Siehe S. 418. — [2]) d. i. Thiazolfarbstoffe. — [3]) Vergl. aber den Abschnitt „Hydrazonfarbstoffe“.

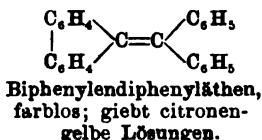
γ. Chromophore streptostatisch und cyklostatisch.

Hierher gehören einige Farbstoffe complicirter Constitution, wie Alizarinblau, Styrogollol etc.

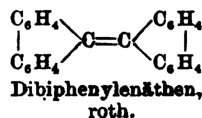
Vor mehreren Jahren[1]) wurde über einen rothen Kohlenwasserstoff, das Dibiphenylenäthen (Tetraphenylenäthylen), berichtet, durch dessen Darstellung und eingehendere Untersuchung die Existenz gefärbter Kohlenwasserstoffe mit Sicherheit erwiesen worden war. Da derselbe durch Anlagerung zweier Wasserstoffatome in das ungefärbte Dibiphenylenäthan übergeht, so mufs bei dem ersteren Körper die Aethylenbindung als Ursache der Färbung betrachtet werden. — Es sind nun über diese und verwandte Verbindungen neue Untersuchungen angestellt worden[2]), deren Ergebnisse sich folgendermafsen formuliren lassen:



Tetraphenyläthen, farblos.



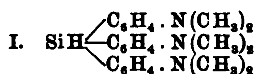
Biphenylendiphenyläthen, farblos; giebt citronengelbe Lösungen.

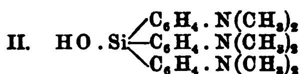


Dibiphenylenäthen, roth.

Das Biphenylendiphenyläthen stellt sich wie in der Zusammensetzung, so auch in seinem Farbcharakter, zwischen das farblose Tetraphenyläthen und das intensiv gefärbte Dibiphenylenäthen. Zugleich erkennt man, wie der chromophore Charakter der Aethylenbindung in dem Tetraphenyläthen gewissermafsen noch latent ist, und wie er durch den Hinzutritt erst einer, dann der zweiten Diphenylbindung hervorgerufen und gesteigert wird.

Ch. Combes[3]) hat durch Einwirkung von Natrium auf Siliciumchloroform und p-Bromdimethylanilin das „Tetramethyldiamidotriphenylsilicoprotan" (I) erhalten, und aus diesem durch gelinde Oxydation das entsprechende Carbinol (II):



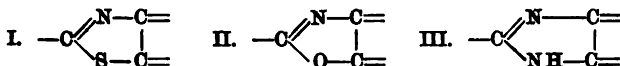


II entspricht der Base des Krystallviolett, I dessen Leukobase. Es ist deshalb für die Theorie der Färbung von einem gewissen negativen Interesse, dafs der Körper II nicht nur an sich, sondern auch in seinen Salzen farblos ist. Doch stellt Verf. noch weitere Untersuchungen in Aussicht, um festzustellen, ob wirklich eine dem Krystallviolett analoge Verbindung vorliegt.

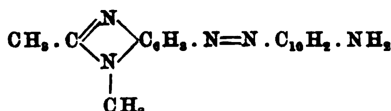
---

[1]) Jahrb. 2, 430 (1892). — [2]) C. Graebe und H. Stindt, Liebig's Annal. d. Chem. 291, 1; V. Kaufmann, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 73 (1896); H. Klinger und C. Lonnes, Ber. d. d. chem Ges. 29, 739, 2157. — [3]) Compt. rend. 122, 622.

In dem für die Primulinfarbstoffe charakteristischen Thiazolringe (I) kann, wie früher gezeigt wurde, das Schwefelatom durch Sauerstoff (II) oder die Imidgruppe (III) ersetzt werden:

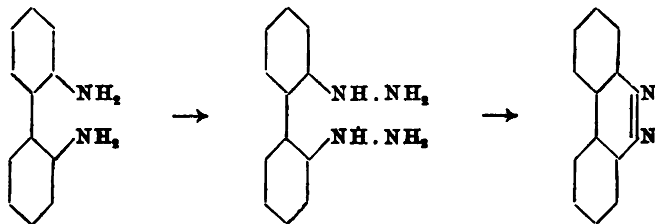


ohne dafs dadurch die Fähigkeit zur Bildung substantiver Baumwollfarbstoffe verloren geht [1]). A. Schuster und J. Pinnow [2]) haben nun gefunden, dafs in dem letzteren Ringe der Imidwasserstoff durch Methyl substituirt werden kann, und dafs selbst bei einer, auch sonst von den Primulinkörpern abweichenden Constitution den betreffenden Azofarbstoffen:



die Fähigkeit erhalten bleibt, sich mit der ungebeizten Pflanzenfaser zu vereinigen.

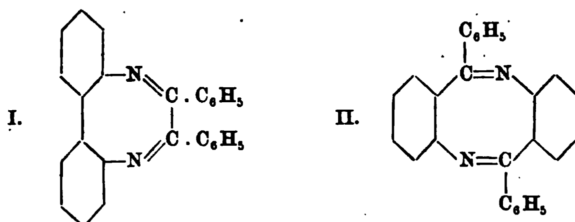
Das schon vor fünf Jahren besprochene Phenazon [3]) hat E. Täuber auf einem neuen Wege erhalten [4]), nämlich aus dem o-Diamidodiphenyl durch Ueberführung in das Hydrazin und Abspaltung von Ammoniak:



A. Sondheimer [5]) hat durch Erhitzen von salzsaurem o-Amidobenzophenon einen gelben, als Diphenylphenhomazin bezeichneten Körper (II) erhalten, welcher mit dem vor vier Jahren von E. Täuber [6]) aus o-Amidodiphenyl und Benzil dargestellten Condensationsproducte (I) isomer ist:

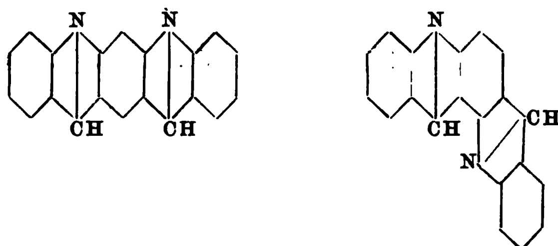
---

[1]) Jahrb. 3, 436 (1893); 5, 429 (1895). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1055 (1896). — [3]) Jahrb. 1, 423 (1891). — [4]) Ber. d. d. chem Ges. 29, 2270 (1896). — [5]) Ibid. 1272. — [6]) Jahrb. 2, 424 (1892).



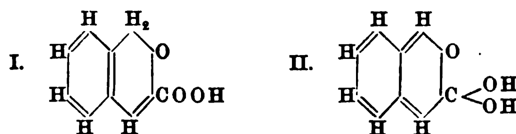
Beide enthalten — die Richtigkeit der obigen Formelbilder vorausgesetzt — einen achtgliedrigen Ring; aber während dieser bei I durch hydrirende Agentien leicht Wasserstoff aufnimmt, unter Bildung eines farblosen Hydrokörpers, ist bei II Anlagerung von Wasserstoff nicht gelungen.

Durch Condensation von Phloroglucin und Anthranilsäure erhielt St. v. Niementowski[1]) Oxychinakridon, welches durch Zinkstaubdestillation in das entsprechende Chinakridin übergeht. Ob demselben die eine oder andere der beiden Formeln



zukommt, bleibt vorläufig unentschieden. Es krystallisirt in farblosen, bei 221° schmelzenden Plättchen. Seine ätherische Lösung zeigt lebhaft bläuliche Fluorescenz. — Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Tetrahydrochinakridin übergeführt, welches aus Benzol in goldgelben Blättchen anschiefst; seine Lösung in siedendem Benzol ist gleichfalls gelb und zeigt eine prächtig grüne Fluorescenz.

Im vorigen Jahre hatte R. Möhlau[2]) die gelbe Färbung der 2,3-Oxynaphtoësäure durch die Annahme chinoider Structur zu erklären versucht (Formel I). H. E. Armstrong[3]) ist der Meinung, dafs die folgende Formel II das Verhalten der Säure, insbesondere ihre Färbung besser erklärt:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 76 (1896). — [2]) Jahrb. 5, 427 (1895). — [3]) Chem. News 73, 126, 127 (1895).

Bezüglich der praktischen Verwendung der Farbstoffe sei schliefslich noch auf ein Patent von C. Deneys in St. Petersburg[1]) verwiesen, welcher „Farbstofflacke" für Tapeten und Buntpapierfabrikation durch Fällung von löslichen Farbstoffen auf einem weifsen Körper erzeugt. Insbesondere soll man Strontiumlösungen zu einer mit Soda versetzten Lösung von Azofarbstoffen geben; wendet man statt Soda Glaubersalz an, so sind alle Lacke auf dem entstehenden Strontiumsulfat bedeutend blaustichiger.

Nitrofarbstoffe.

Auf eine neue Darstellung des Hexanitrodiphenylamins ist der Chem. Fabrik Griesheim ein Patent ertheilt worden. Der Körper, welcher vor Jahren als röthgelber Farbstoff unter dem Namen Aurantia eingeführt wurde, hat für die Färberei nur geringe Bedeutung; das neue Verfahren zielt auf seine Verwendung als Sprengstoff, anscheinend aber auch mit geringer Aussicht auf Erfolg (vergl. Kapitel Explosivstoffe, S. 310).

Azofarbstoffe.

Von Interesse für die Theorie der Azokörper ist eine Untersuchung von E. Fischer[2]) über Azophenyläthyl (I) — Benzolazoäthan — und das isomere Acetaldehydphenylhydrazon (II)[3]). Gegenüber gewissen von Thiele und Heuser[4]) ausgesprochenen Zweifeln stellte er fest, dafs die beiden Körper in der That den für sie angenommenen Formeln



I. $C_6H_5.N{=}N.CH_2.CH_3$ und II. $C_6H_5.NH.N{=}CH.CH_3$

entsprechen. Beide haben dasselbe Molekulargewicht; auch auf geometrischer Isomerie kann ihre Verschiedenheit nicht beruhen, da das Acetaldehydphenylhydrazon selbst in zwei, einander sehr ähnlichen Modificationen auftritt, welche leicht in einander übergehen und daher offenbar stereomer sind. — Das Azophenyläthyl und sein Structurisomeres sind bisher das einzige Beispiel für die gleichzeitige Existenz der Azo- und Hydrazonform.

Im vorigen Jahre wurde über eine Arbeit von Ch. Mills über die Bildung von Azokörpern durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf Amine berichtet[5]). Im Anschlufs hieran theilt

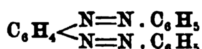
[1]) D. R.-P. 86 970 v. 27. Aug. 1895. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 793 (1896). — [3]) I. wurde schon 1879 von E. Fischer und W. Ehrhard dargestellt (Liebig's Ann. d. Chemie 199, 328); II. von E. Fischer 1877 als Aethylidenphenylhydrazin beschrieben (Liebig's Ann. d. Chemie 190, 136; 236, 137). — [4]) Liebig's Ann. d. Chemie 290, 1. — [5]) Jahrb. 5, 426, 431 (1895).

E. Bamberger[1]) mit, dafs er die Reaction, welche nach dem Schema



$$C_6H_5.NO + H_2N.R = C_6H_5.N{=}N.R + H_2O$$

verläuft, gleichfalls studirt habe, und dafs dieselbe häufig — wenn auch durchaus nicht immer — zur Darstellung von Azokörpern benutzt werden kann, welche auf anderem Wege gar nicht oder nur schwierig zugänglich sind[2]). Hervorgehoben sei hier das Di-p-diphenylazodiphenyl:



$$C_6H_4<\begin{matrix}N{=}N.C_6H_5\\N{=}N.C_6H_5\end{matrix}$$

Mit Phenylhydrazin giebt Nitrosobenzol Diazooxyamidobenzol, $C_6H_5.N_2.NOH.C_6H_5$. Es wurde eine ganze Reihe analoger Körper dargestellt, wobei sich ergab, dafs die Typen $R.N_2.NOH.R'$ und $R'.N_2.NOH.R$ isomer und nicht — wie die entsprechenden Diazoamidokörper — identisch sind. Die Unterschiede zeigen sich nicht nur im physikalischen, sondern auch im chemischen Verhalten.

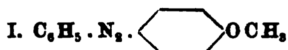
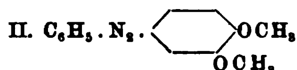
Die Geschwindigkeit des Ueberganges von Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen ist von H. Goldschmidt und R. U. Reinders eingehend studirt worden[3]). Der Bericht darüber findet sich in dem Kapitel „Physikalische Chemie“, Seite 50, ff.

Die so lange und vielfach discutirte Frage nach der Constitution der Oxyazokörper[4]) suchte K. Auwers auf kryoskopischem Wege zur Entscheidung zu bringen[5]). Gemeinsam mit K. Orton untersuchte er 20 p-Oxyazokörper und 12 o-Derivate. Sämmtliche p-Verbindungen waren kryoskopisch mehr oder weniger abnorm; einige zum Vergleiche herangezogene unzweifelhafte Hydrazone erwiesen sich dagegen kryoskopisch normal. — Ebenso verhielten sich auch alle untersuchten o-Derivate normal. — Es ergiebt sich hieraus die — von dem Referenten stets vertretene — Folgerung, dafs die p-Oxyazokörper wahre Azoverbindungen, die o-Oxyazokörper dagegen Hydrazone sind.

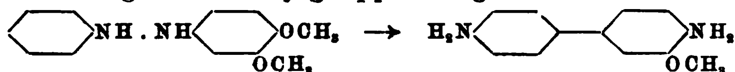
P. Jacobson hat seine Studien über Reductionsproducte von Azoverbindungen[6]) gemeinsam mit M. Jänicke und Fr. Meyer auf Benzolazoanisol (I) und Benzolazoveratrol (II) ausgedehnt[7]):

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 102 (1896). — [2]) Mills hatte mittelst des Nitrosobenzols u. A. m-Amidoazobenzol erhalten (l. c.). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1369, 1899 (1896). — [4]) Jahrb. 1, 432 (1891); 2, 432 (1892); 3, 443 (1893); 5, 437 (1895). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2361; vgl. auch W. R. Innes und K. Auwers, Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 595. — [6]) Jahrb. 2, 432 (1892); 3, 443 (1893); 4, 504 (1894); 5, 439 (1895). — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2680 (1896).

Bei I ergab die quantitative Bestimmung der Reactionsproducte — o-, p-Semidin- und Spaltungsbasen — ein sehr ähnliches Bild wie die frühere Untersuchung des Benzolazophenetols. — Bei II gelang die völlige quantitative Aufarbeitung des Reductionsgemisches nicht. Auffallenderweise wurde hier indessen — neben der Semidinumlagerung und Spaltung — die Bildung einer Benzidinbase beobachtet, welche in diesem Falle nur durch Abspaltung der paraständigen Methoxylgruppe ermöglicht werden konnte:



Auch R. Meldola hat seine schon mehrfach besprochenen [1]) Reductionsversuche fortgesetzt [2]); ebenso seine Studien über m-Azoverbindungen [3]). Die Ergebnisse sind sehr specieller Natur.

O. N. Witt hat in Gemeinschaft mit J. Dedichen das Monoacetylderivat des 1,4-Amidonaphtols, $C_{10}H_6.NH(C_2H_3O)OH$ dargestellt [4]) und es mit Diazokörpern combinirt [5]). Die technische Bedeutung dieser als Naphtacetol bezeichneten Verbindung liegt in dem Umstande, dafs die in p-Stellung zum OH befindliche Acetamidogruppe den Diazorest zwingt, in die o-Stellung zum OH zu treten. Bekanntlich haben die p-Azoderivate des α-Naphtols wegen ihres phenolartigen Charakters und der dadurch bedingten Empfindlichkeit gegen Säuren und Alkalien nur eine geringe technische Bedeutung und treten in dieser Hinsicht gegenüber den vom β-Naphtol sich ableitenden o-Azokörpern weit zurück. Steht aber ein Substituent, z. B. eine Sulfogruppe, in p-Stellung zum OH, so bildet auch das α-Naphtol mit Diazokörpern o-Azofarbstoffe und diese zeigen einen Glanz und eine Beständigkeit, welche denen der β-Naphtolderivate noch überlegen sind [6]); auch sind die mit ihnen erzeugten Färbungen bläulicher, als die der entsprechenden β-Naphtolkörper, wodurch ihr technischer Werth für viele Anwendungen noch gesteigert wird.

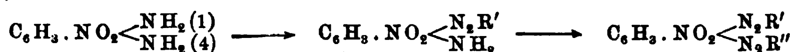
„In den letzten Jahren haben die nicht sulfirten Azofarbstoffe eine erhöhte Bedeutung gewonnen, namentlich weil man in ihrer directen Erzeugung auf der Faser ein höchst bequemes Mittel zur Herstellung von ungewöhnlich echten Färbungen erkannte [7]).“

---

[1]) Jahrb. 3, 443 (1893); 5, 437 (1895). — [2]) Proc. Chem. Soc. 1894, p. 118. — [3]) Ibid. 1894, p. 140; vgl. Jahrb. 4, 505 (1894). — [4]) Siehe unter „Zwischenproducte der Theerindustrie“, S. 412. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2945 (1896). — [6]) Hierauf beruht z. B. die technische Bedeutung der Nevile-Winther'schen α-Naphtolsulfosäure, $1,4\text{-}C_{10}H_6.SO_3H.OH$. — [7]) So das „Nitrosaminroth“ aus p-Nitro-i-diazobenzol und β-Naphtol, Jahrb. 3, 526 (1893); 4, 509, 578 (1894).

Das „Naphtacetol" soll nun dazu dienen, solche nicht sulfirte o-Azoverbindungen des α-Naphtols zu erzeugen. In der citirten Abhandlung sind die Combinationen mit Anilin, ψ-Cumidin, α- und β-Naphtylamin, Benzidin, Tolidin und Dianisidin angeführt, deren Färbungen mit steigendem Molekulargewichte von Scharlachroth durch Bordeaux und Violett zum Indigblau variiren; die entsprechenden β-Naphtolderivate zeigen dagegen die Töne von Orangeroth bis Violett. — Es werden dann noch directe Beweise für die o-Stellung des Diazorestes gegenüber der OH-Gruppe gegeben und schliefslich die der Acetylverbindung entsprechenden Butyryl-, Valeryl- und Benzoylderivate beschrieben.

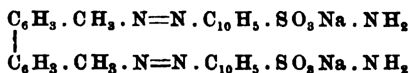
C. Bülow[1]) hat gefunden, dafs das o-Nitro-p-phenylendiamin beim Diazotiren — auch mit überschüssigem Nitrit — keine Tetrazo-, sondern nur eine Diazoverbindung giebt. Die aus dieser entstehenden Monoazofarbstoffe lassen sich aber dann weiter diazotiren und nochmals kuppeln, wodurch dann Disazofarbstoffe erhalten werden:



$$C_6H_3.NO_2<^{NH_2(1)}_{NH_2(4)} \longrightarrow C_6H_3.NO_2<^{N_2R'}_{NH_2} \longrightarrow C_6H_3.NO_2<^{N_2R'}_{N_2R''}$$

Eine technische Bedeutung haben dieselben nicht.

Die Entstehung der Benzidinazofarbstoffe durch Oxydation einfacher Azokörper[2]) hat H. Erdmann[3]) einer Besprechung unterzogen, aus welcher hier hervorgehoben sei, dafs die Reaction besonders glatt bei der o-Toluidinazonaphtionsäure verläuft und bereits in grofsem Mafsstabe zur Darstellung von Benzopurpurin 4B



$$\begin{array}{l} C_6H_3.CH_3.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2 \\ | \\ C_6H_3.CH_3.N{=}N.C_{10}H_5.SO_3Na.NH_2 \end{array}$$

praktisch ausgeführt wird.

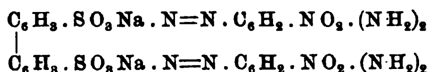
Der von C. Häufsermann und H. Teichmann[4]) dargestellte p-Diamidophenyläther ist schon in dem Abschnitte „Zwischenproducte der Theerindustrie" (S. 402, f.) besprochen worden. Er läfst sich in eine Tetrazoverbindung überführen und mit den gebräuchlichen Componenten combiniren. Dabei liefert Naphtionsäure dem Congotypus entsprechende säureunechte, Naphtole und Naphtolsulfosäuren scharlachrothe, Amidonaphtolsulfosäuren violette und Dioxynaphtalinsulfosäuren rothviolette Disazofarbstoffe, welche Baumwolle in alkalischem und neutralem, Wolle in saurem Bade direct anfärben. Einzelne dieser „Diaminfarbstoffe" zeichnen sich durch bemerkenswerthe Klarheit des Tones aus.

---

[1]) Ber. chem. Ges. 29, 2284 (1896). — [2]) Jahrb. 5, 432 (1895). — [3]) Chem. Ind. 19, 521 (1896). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1446 (1896).

Ueber einige neuere Azofarbstoffe berichtete H. Erdmann [1]):
Unter Oxaminfarben werden substantive Baumwollfarbstoffe verstanden, welche als Componente die 6-Amido-1-naphtol-3-sulfosäure enthalten [2]). Ein neuer Farbstoff dieser Art ist das Oxaminroth, vielleicht die Combination aus Tolidin mit 1 Mol. der obigen Amidonaphtolsulfosäure und 1 Mol. Naphtionsäure. Es hat bedeutende Affinität zur Baumwolle und eignet sich daher sehr für dunkle Färbungen; der Ton ist ein bräunliches Bordeaux.

Das Pyraminorange der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist die von Bernthsen und Julius im Jahre 1893 dargestellte Combination aus Benzidindisulfosäure und Nitro-m-phenylendiamin:



$$\begin{array}{l} C_6H_3 . SO_3Na . N{=}N . C_6H_2 . NO_2 . (NH_2)_2 \\ | \\ C_6H_3 . SO_3Na . N{=}N . C_6H_2 . NO_2 . (NH_2)_2 \end{array}$$

Es färbt ungebeizte Baumwolle in neutralem und alkalischem Bade lebhaft orangeroth, und läfst sich in schwach saurer Lösung auch auf Wolle und Seide fixiren. Die Färbungen sind sehr alkaliecht.

Als „Sambesifarben" bringt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation seit einiger Zeit eine Anzahl blauer, brauner, grauer und schwarzer Farbstoffe in den Handel, welche sich auf der Faser noch weiter diazotiren und combiniren lassen, über deren Constitution aber bisher noch nichts bekannt geworden ist.

Um braune Färbungen auf Baumwolle direct in einem Bade zu erzeugen, brachte dieselbe Firma schon vor längerer Zeit die als Catechubraun bezeichnete Combination von diazotirtem Bismarckbraun mit 2 Mol. m-Phenylendiamin und ähnliche Producte in den Handel. Es werden jetzt zwei neue Marken, Catechubraun 2 DX und 3 DX beschrieben, welche den Vorzug gröfserer Lichtbeständigkeit besitzen und durch Nachkupfern waschecht gemacht werden können.

Von sonst aufgeführten neueren Azofarbstoffen sind besonders Diaminogen, Diaminogenblau, Diaminazoblau von L. Cassella u. Co. hervorzuheben [3]), welche hauptsächlich durch Diazotiren auf der Faser und weitere Combination mit den üblichen „Entwicklern" sehr echte, zwischen Indigoblau und Schwarz variirende Färbungen geben.

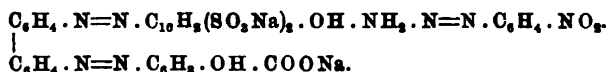
Tetrazofarbstoffe aus 1-Naphtol-7-chlor-3-sulfosäure sollen in dem Diaminneublau R und G, sowie in Diaminbrillant-

---

[1]) Chem. Ind. 19, 522, 547 (1896). — [2]) Dahin gehört das Oxaminviolett aus Benzidin und 2 Mol. der genannten Amidosulfosäure (G. Schultz, Tabell. Uebers. der künstl. organ. Farbstoffe, III. Aufl. S. 62) und das Oxaminblau 3 R aus Tolidin, 1 Mol. derselben Säure und 1 Mol. 1, 4 - Naphtolsulfosäure (ebendas. S. 74). — [3]) Dieselben wurden auch schon oben S. 416 erwähnt.

blau G derselben Firma vorliegen. Die beiden ersteren färben thierische und pflanzliche Faser direct, der letztere dagegen läfst die Seide fast weifs, wodurch auf Halbseide „sehr vornehme Effecte“ erzielt werden.

Auch die noch immer kleine Schaar der grünen Azofarbstoffe ist durch L. Cassella u. Co. um ein neues Product vermehrt worden. Diese Firma stellte schon vor einiger Zeit das Diamingrün B her. Zur Darstellung dieses Trisazofarbstoffs kuppelt man zunächst diazotirtes p-Nitranilin in saurer Lösung mit Amidonaphtoldisulfosäure H, darauf die letztere nochmals in alkalischer Lösung mit Tetrazodiphenyl, und letzteres schliefslich mit Salicylsäure. Man erhält so den Körper



$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N{=}N . C_{10}H_3(SO_3Na)_2 . OH . NH_2 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2. \\ | \\ C_6H_4 . N{=}N . C_6H_3 . OH . COONa. \end{array}$$

Das neu erschienene Diamingrün G unterscheidet sich von dem vorigen nur dadurch, dafs es an Stelle der Salicylsäure Phenol als Componente enthält, es ist bis auf einen lebhafteren und gelblicheren Ton der Marke B sehr ähnlich; doch erreichen die substantiven grünen Baumwollfarbstoffe an Lebhaftigkeit die Glieder der Malachitgrünreihe noch nicht.

Ferner wird eine ganze Anzahl schwarzer Wollfarbstoffe aufgeführt, welche sich den bisher bekannten in Bildung und Zusammensetzung mehr oder weniger anschliessen. Von ihnen seien hier nur diejenigen hervorgehoben, welche Amidosalicylsäuren als Componente enthalten, wie das Diamantschwarz NR. Zu seiner Darstellung wird Amidosalicylsäure diazotirt, mit α-Naphtylamin combinirt, nochmals diazotirt und mit einem Perikörper, vielleicht Dioxynaphtalinsulfosäure S, combinirt; im letzteren Falle käme dem Farbstoff die folgende Formel zu:



$$C_{10}H_6 < \begin{array}{l} N{=}N . C_6H_4 . CO_2Na . OH \\ N{=}N . C_{10}H_4 . SO_3Na(OH)_2. \end{array}$$

Als o-Oxycarbonsäure und gleichzeitiges Perinaphtalinderivat entwickelt sich der Farbstoff walk- und lichtecht mit Chrom.

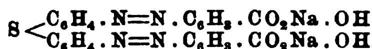
Im Anschlusse an das auf der Faser erzeugte p-Nitranilinroth[1]) sind neuerdings auch einige lösliche nitrirte Azofarbstoffe aufgetaucht, durch welche ähnliche Effecte im Einbadverfahren erzielt werden. Sulfosäuren des m-Nitranilins diazotirt und mit Amidonaphtoldisulfosäure H gekuppelt führen zum Alkaliechtroth R und B der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.; mehr als diese nähert sich der Coche-

---

[1]) Jahrb. 3, 526 (1893); 5, 578 (1895) f.

nillescharlach P S der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld in der Nüance dem Nitranilinroth.

Das **Anthracengelb C** der Firma **L. Cassella** u. Co. in Frankfurt a. M. ist eine Combination aus diazotirtem Thioanilin und Salicylsäure:

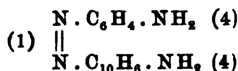


$$S<\begin{matrix}C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.CO_2Na.OH\\C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.CO_2Na.OH\end{matrix}$$

Ihm schliefst sich jetzt eine bedeutend grünstichigere Marke **Anthracengelb GG** an, welches auf ungebeizter Wolle in saurem Bade, oder auf chromirter Wolle fixirt werden kann.

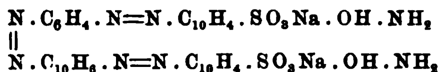
Ueber Azofarbstoffe der Thiazol- und Azinreihe siehe die Kapitel Thiazol- bezw. Chinonimidfarbstoffe.

In einer gröfseren Abhandlung „**Erfahrungen aus der Farbenfabrikation**“[1]) machte **L. Paul** u. A. auch Mittheilung über die technische Herstellung einer Anzahl von Azofarbstoffen. **Derselbe**[2]) besprach ferner die Bereitung der technischen Verwendung des von R. **Meldola**[3]) schon vor längerer Zeit erhaltenen p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalins:



$$(1)\ \begin{matrix}N.C_6H_4.NH_2\ (4)\\ \|\\ N.C_{10}H_6.NH_2\ (4)\end{matrix}$$

Dieser Körper entsteht, indem man p-Nitranilin diazotirt, mit α-Naphtylamin kuppelt und den entstandenen Nitroamidoazokörper mittelst Schwefelammonium bezw. alkoholischem Schwefelnatrium reducirt. Die so gewonnene „**Meldola'sche Base**“ sollte nach verschiedenen Patenten der Berliner **Actienges. für Anilinfabrikation** zur Darstellung von Polyazofarbstoffen Verwendung finden; unter denselben wird das — anscheinend nicht mehr im Handel befindliche — „**Nyanzaschwarz**“, die Combination mit γ-Amidonaphtolsulfosäure



$$\begin{matrix}N.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_4.SO_3Na.OH.NH_2\\ \|\\ N.C_{10}H_6.N{=}N.C_{10}H_4.SO_3Na.OH.NH_2\end{matrix}$$

eingehender besprochen. Interessant ist die Einwirkung von Bisulfit auf das Nitrobenzolazo-α-naphtylamin. Es bildet sich bei höherer Temperatur ein als „nitrosulfonsaures Natron“ bezeichneter gelber Farbstoff, welcher durch verschiedene Mittel in einen rothen Farbstoff verwandelt wird. Dieser Körper, als „nitrososulfonsaures Natron“ bezeichnet, löst sich in Natronlauge mit blauer Farbe. Die Zusammensetzung und Constitution dieser Verbindungen mufs vorläufig dahingestellt bleiben.

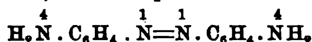
---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 556, 679. — [2]) Ibid. 520. — [3]) Journ. Chem. Soc. 43, 432 (1883).

Schliefslich sei hier noch kurz erwähnt, dafs nach Mittheilung von A. Blachstein[1]) das Chrysoidin Choleravibrionen zusammenballt, und dafs der Verf. es als specifisches Reagens auf diese Mikroben betrachtet.

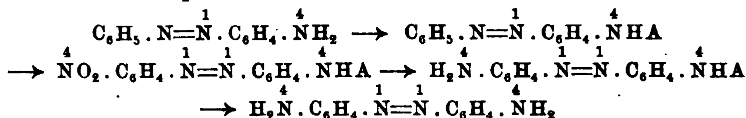
Sehr umfangreich war auch diesmal wieder die Patentliteratur auf dem Gebiete der Azokörper.

Zunächst sei hier ein Patent der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. erwähnt, welches die Darstellung symmetrischer p-Diamidoazoverbindungen zum Gegenstande hat[2]). Das p-Diamidoazobenzol (p-Azoanilin)



$$\overset{4}{H_2N} . C_6H_4 . \overset{1}{N}=\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{NH_2}$$

ist schon vor längerer Zeit von W. G. Mixter[3]) und R. Nietzki[4]) durch Verseifen seiner Acetylderivate erhalten worden[5]). Das neue Verfahren geht zur Darstellung dieser Körper von den p-Monoamidoazokörpern aus. Wird die Amidogruppe derselben durch einen Säurerest oder durch Benzyliden substituirt, so tritt bei der Nitrirung die Nitrogruppe in den anderen aromatischen Kern, und zwar in p-Stellung zur Azogruppe und man erhält bei der Reduction und Spaltung dieser Nitroverbindungen dann die p-Diamidoazokörper:



$$C_6H_5 . N=\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{NH_2} \longrightarrow C_6H_5 . N=\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{N}HA$$
$$\longrightarrow \overset{4}{NO_2} . C_6H_4 . \overset{1}{N}=\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{N}HA \longrightarrow \overset{4}{H_2N} . C_6H_4 . \overset{1}{N}=\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{N}HA$$
$$\longrightarrow \overset{4}{H_2N} . C_6H_4 . \overset{1}{N}=\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{NH_2}$$

Die in dem Abschnitt „Zwischenproducte der Theerindustrie“ S. 401 erwähnte m-Nitranilinsulfosäure benutzten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[6]) zur Darstellung gelber bis rother Azofarbstoffe, welche sich durch Reinheit der Färbungen, sowie grofse Beständigkeit gegen Wasser und Alkali auszeichnen sollen. Die schwer lösliche Diazoverbindung der genannten Amidosulfosäure wird mit den üblichen Componenten in bekannter Weise gekuppelt.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. erhielt eine Reihe rothvioletter bis violetter Azofarbstoffe, indem sie aromatische m-Dinitramine mit alkylirten m-Amidobenzolsulfosäuren combinirte[7]), z. B.:



$$C_6H_3\overset{2,4}{(NO_2)_2}\overset{1}{N}=\overset{1}{N} . C_6H_3 . \overset{2}{SO_3Na} . \overset{4}{NR_2}$$

---

[1]) Münchener Med. Wochenschr. 43, 1100; Chem. Centralbl. 1897, I, 70. — [2]) D. R.-P. 88013 v. 9. Mai 1895. — [3]) Amer. Chem. Journ. 5, 2927, (1883). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 343 (1884). — [5]) Ueber symmetr. m-Diamidoazobenzol vergl. Jahrb. 5, 427 (1895). — [6]) D. R.-P. 89091 v. 27. Juni 1895. — [7]) D. R.-P. 86071 v. 25. März 1894; 87617, 87618, 87619 v. 22. Mai 1894.

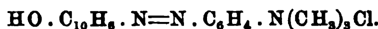
Der eben formulirte Farbstoff wird mittelst des m-Dinitranilins 1:2:4 bereitet; an dessen Stelle können auch seine Homologen, sowie das entsprechende Dinitro-α-naphtylamin 1 : 2 : 4 verwendet werden. Sämmtliche Farbstoffe zeichnen sich durch ein Egalisirungs- und Durchfärbevermögen aus, „wie es nur den besten Farbstoffen dieser Art, wie Echtgelb, Azocarmin etc. eigen ist, und wie es speciell bei Vertretern der Azofarben nur vereinzelt angetroffen wird“.

Die in dem Abschnitt „Zwischenproducte der Theerindustrie“ (S. 402) besprochenen Amidoammoniumbasen:



$$C_6H_4<^{NH_2}_{NR_3.OH}$$

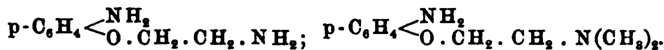
haben die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[1]) zur Darstellung einer Reihe von Azofarbstoffen verwendet, indem sie sie diazotirten und mit den üblichen Componenten kuppelten. Man kann auch die Reihe der Reactionen umkehren, und die Amidoazofarbstoffe herstellen, die man dann durch Umsetzung mit Alkylhalogenen in Ammoniumazofarbstoffe umwandelt. Diese meist rothgelben bis braunrothen Farbstoffe können auf tannirter Baumwolle gefärbt werden, und zeigen nicht die Säureempfindlichkeit der gewöhnlichen basischen Azofarbstoffe. Beispielsweise erhält man aus m-Amidophenyltrimethylammonium und β-Naphtol die Combination



$$HO.C_{10}H_6.N{=}N.C_6H_4.N(CH_3)_3Cl.$$

Ebenso kann man mit Resorcin, m-Phenylendiamin, 2,3-Dioxynaphtalin etc. kuppeln.

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) benutzen zur Darstellung basischer Azofarbstoffe eine Classe von Basen, welche sich von Amidophenoläthyläther ableiten, und neben der an den aromatischen Kern gebundenen Amidogruppe eine Amido- bezw. Alkylamidogruppe in der Aethylgruppe enthalten, z. B.:



$$p\text{-}C_6H_4<^{NH_2}_{O.CH_2.CH_2.NH_2};\quad p\text{-}C_6H_4<^{NH_2}_{O.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2}.$$

Der erste dieser beiden Körper entsteht durch Einwirkung von p-Nitrophenolkalium auf Bromäthylamin und darauf folgende Reduction; der zweite durch Condensation von p-Nitrophenol-β-bromäthyläther mit Dimethylamin und Reduction.

---

[1]) D. R.-P. 87257 v. 23. April 1895; 87584 v. 11. Juni 1895; 87585 v. 18. August 1895. — [2]) D. R.-P. 88502 v. 2. März 1895.

Von den mittelst der Diazoverbindungen dieser Basen darstellbaren Farbstoffen wird besonders die Combination aus p-Amidophenol-ω-amidoäthyläther und β-Naphtol:


$$H_2N.CH_2.CH_2.OC_6H_4.N{=}N.C_{10}H_6.OH$$

hervorgehoben: es ist der erste scharlachrothe Azofarbstoff basischen Charakters. Er färbt tannirte Baumwolle in klaren, echten Tönen und füllt somit eine längst empfundene Lücke aus.

Einen besonders zum Beizdruck geeigneten Azofarbstoff


$$C_{10}H_5(SO_3Na)_2.N{=}N.C_6H_3.COONa.OH$$

erhielten J. Levinstein u. Co. in Manchester[1]) durch Vereinigung diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure G mit Salicylsäure. Er färbt Wolle im sauren Bade rein gelb, auf Chrombeize giebt er walk- und lichtechte Olivfärbungen. An Echtheit soll er die natürlichen gelben Farbstoffe, wie Kreuzbeerenextract, bedeutend übertreffen, während er in Folge seiner Leichtlöslichkeit den künstlichen gelben Beizfarbstoffen, wie Alizaringelb (Trioxyaceto- bezw. Benzophenon), vorgezogen wird.

Im Anschlusse an ein früher besprochenes Verfahren[2]) haben die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[3]) neuerdings beizenziehende, noch weiter diazotirbare Azofarbstoffe dargestellt, indem sie die Diazoverbindungen aromatischer Carbonsäuren mit verschiedenen Naphtylamin-, Amidonaphtol- und Amidonaphtoläthersulfosäuren combinirten, z. B. aus Amidosalicylsäure ($CO_2H:OH:NH_2 = 1:2:5$) und γ-Amidonaphtolmonosulfosäure:


$$C_6H_3.CO_2Na.OH.N{=}N.C_{10}H_4.SO_3Na.NH_2.OH.$$

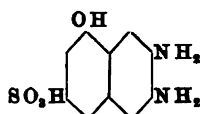
Sie erzeugen auf ungebeizter Wolle gelbe oder röthlichgelbe, auf chromirter röthlichgelbe oder braune Färbungen; auf der Faser fixirt, können sie von Neuem diazotirt und gekuppelt werden.

Das im vorigen Jahre besprochene Verfahren der Darstellung von Benzidinfarbstoffen durch oxydirende Verkettung zweier Moleküle eines einfachen Azofarbstoffes[4]) ist durch mehrere Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. erweitert worden[5]). Aus denselben sei hier nur hervorgehoben, dafs an Stelle je zweier Moleküle des gleichen Ausgangsmateriales auch ein Gemisch gleicher Moleküle zweier verschiedener Azokörper mit freier p-Stellung verwendet werden kann. Es entstehen dadurch unsymmetrische oder gemischte Disazokörper; aus einem Mono- und einem Disazokörper Trisazo-, aus zwei Disazokörpern Tetrakisazofarbstoffe u. s. f. Ferner zeigte

[1]) D. R.-P. 87483 v. 7. Oct. 1894. — [2]) D. R.-P. 68529 etc., Jahrb. 3, 526 (1893). — [3]) D. R.-P. 86314 v. 28. Jan. 1892. — [4]) Jahrb. 5, 432 (1895). — [5]) D. R.-P. 87976 v. 21. Juni 1895; 88595, 88596 v. 23. Juni 1895; 88597 v. 17. Juli 1895.

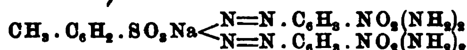
sich, dafs die Oxydation statt durch chemische Mittel, wie Braunstein etc., auch durch elektrolytischen Sauerstoff bewirkt werden kann. Die Elektrolyse wird in concentrirt schwefelsaurer Lösung bei 5 bis 6 Volt Spannung und einer Stromdichte von 4 Amp. pro Quadratdecimeter vorgenommen.

Durch Erhitzen der Amidonaphtolsulfosäure R[1]) mit Ammoniak und darauf folgendes Verschmelzen mit Alkali erhielt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[2]) eine 2,3-Diamidonaphtalin-8-naphtol-6-sulfosäure:

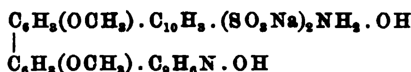


welche sich mit Tetrazoverbindungen glatt zu Disazofarbstoffen vereinigen läfst; je nachdem man in alkalischer oder saurer Lösung combinirt, entstehen verschiedene Producte. Ihre Färbung ist meist violett bis blau und soll bedeutende Intensität und Echtheit besitzen. Die Constitution mufs vorläufig dahingestellt bleiben.

Einen gelben substantiven Baumwollfarbstoff erhielt K. Oehler in Offenbach[3]) durch Tetrazotiren der Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$)[4]) und Combiniren mit 2 Mol. Nitro-m-phenylendiamin[5]):

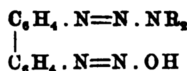


Dieselbe Firma[6]) erhielt ferner durch Kuppelung von Dianisidin mit 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure und p-Oxychinolin einen Farbstoff



welcher ungebeizte Baumwolle röthlichblau färbt.

Auf die Verwendung der im vorigen Jahre[7]) besprochenen alkylirten Tetrazoverbindungen des Benzidins:

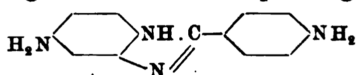


— sie haben den Namen „Tetrazodiphenyldialkylamide" erhalten — zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination

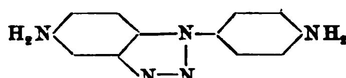
[1]) D. R.-P. 53 076 v. 8. Sept. 1889. — [2]) D. R.-P. 86 200 v. 14. April 1895. — [3]) D. R.-P. 86 940 v. 4. Aug. 1894. — [4]) D. R.-P. 51 662 v. 21. April 1889; vergl. Amer. P. 558 612, 558 614 v. 21. April 1896. — [5]) G. A. Barbaglia, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1257 (1874). — [6]) Amer. P. 558 613 v. 21. April 1896. — [7]) Jahrb. 5, 416 (1895).

mit den gewöhnlichen Componenten ist den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. ein Patent ertheilt worden [1]). Sie färben die ungebeizte Pflanzenfaser im alkalischen Bade, zerfallen aber beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Stickstoffentwickelung. Die Färbungen liegen zwischen Roth und Schwarzblau.

Vor drei Jahren wurde über eine Reihe von Azofarbstoffen berichtet, welche dieselbe Firma aus zwei isomeren Diamidophenylbenzimidazolen erhalten hatte [2]). Diese direct ziehenden Baumwollfarbstoffe zeigen im Vergleiche zu den entsprechenden Diphenylderivaten Vorzüge, besonders in Bezug auf Löslichkeit, Affinität zur Baumwollfaser und Echtheit gegen Licht und Seife. Nach einem neueren Patente der genannten Firma [3]) finden sich diese werthvollen Eigenschaften wesentlich gesteigert bei einer Reihe von Farbstoffen, welche sich von dem ähnlich constituirten Diamidophenylazimidobenzol ableiten. Die Beziehung der in Frage kommenden Körper zeigen die Formeln:

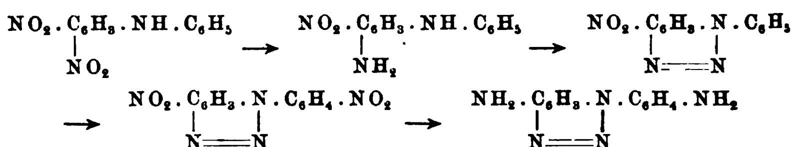


p-Diamidophenylbenzimidazol



p-Diamidophenylazimidobenzol.

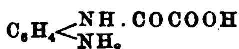
Zur Darstellung des Diamidophenylazimidobenzols geht man von dem unsymmetrischen 2,4-Dinitrodiphenylamin [4]) aus. Durch alkalische Reduction läfst sich in diesem die der NH-Gruppe benachbarte Nitrogruppe amidiren; durch salpetrige Säure erhält man dann ein Nitrophenylazimidobenzol, welches sich weiter nitriren und schliefslich amidiren läfst:



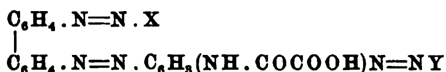
Das p-Diamidophenylazimidobenzol giebt eine leicht lösliche Tetrazoverbindung; mit den üblichen Componenten liefert dieselbe Disazofarbstoffe, die neben einer Reihe schätzbarer Eigenschaften auch den Vorzug haben, gemischte Gewebe, wie Halbwolle und Halbseide, sehr gleichmäfsig anzufärben. In der Patenschrift ist eine grofse Anzahl von Combinationen, zum Theil mit zwei verschiedenen Componenten, angeführt. Sie färben ungebeizte Baumwolle in den verschiedensten Tönen von Gelb bis Violett.

[1]) D. R.-P. 87616 v. 11. April 1894. — [2]) D. R.-P. 68237 und 70862; Jahrb. 3, 447 (1893). — [3]) D. R.-P. 86450 v. 14. April 1895. — [4]) Clemm, Ber. d. d. chem. Ges. 3, 128 (1870); Willgerodt, ibid. 9, 977 (1876).

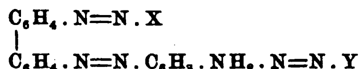
Eigenartige Polyazofarbstoffe der Diphenylreihe erhielt das Farbwerk Friedrichsfeld, P. Remy in Mannheim[1]). Die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin werden einerseits mit einer Amido- oder Phenolsulfosäure, andererseits mit m-Phenylen- bezw. m-Toluylenoxaminsäure,



combinirt; die so entstehenden Disazofarbstoffe können durch Diazotiren der in den Oxaminsäuren vorhandenen freien Amidogruppe und weitere Kuppelung in neue Producte:



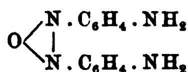
übergeführt werden; diese färben die ungebeizte Baumwolle roth, braunroth, violett bis blauschwarz. Durch Erhitzen mit Wasser wird aus ihnen der Oxalsäurerest abgespalten, und es entstehen neue Farbstoffe:



welche sich gut auf ungebeizter Baumwolle fixiren lassen. Sie können auf der Faser weiter diazotirt und gekuppelt werden, wodurch ihre Wasch- und Lichtechtheit noch erhöht wird.

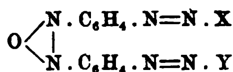
Nach einem Patente der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) entstehen bei der Behandlung von Benzidin- oder Diamidostilbensulfosäure mit alkalischen Oxydationsmitteln (Hypochlorite, Persulfat, Ferricyankalium etc.) Azokörper, welche ungebeizte Baumwolle gelbroth färben. Sie enthalten meist noch freie Amidogruppen und können daher in Substanz oder auf der Faser noch weiter diazotirt und gekuppelt werden.

Azofarbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle in saurem, neutralem oder alkalischem Bade schwarz, violett oder braun färben, werden nach einem Patente der Soc. anon. d. mat. color. et prod. chim. und D. A. Rosenstiehl in Paris[3]) erhalten, wenn man Azoxyanilin,



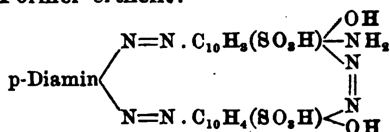
p- oder m-Azoxy-o-toluidin tetrazotirt und mit Amidonaphtol- oder Dioxynaphtalinsulfosäuren combinirt. Die Körper, welche offenbar dem Schema

[1]) D. R.-P. 86791, 86792 vom 1. Sept. 1894. — [2]) D. R.-P. 86108 vom 20. Aug. 1893. — [3]) Engl. P. 7237 v. 9. April 1895.



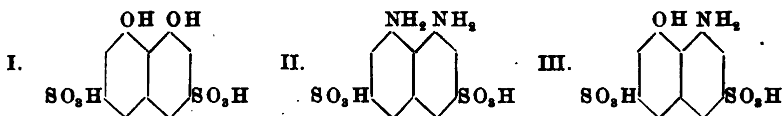
entsprechen, entstehen auch durch Combination von diazotirtem p-Nitranilin bezw. p-Nitro-o-toluidin mit denselben Sulfosäuren und Reduction der erhaltenen Producte mit Alkali und Glucose, oder mit arseniger Säure oder Natriumsulfid.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[1]) erhielten eine neue Gattung von Trisazofarbstoffen, indem sie auf die aus 1 Mol. einer Diazonaphtolsulfosäure mit 1 Mol. einer Amidonaphtolsulfosäure in saurer oder alkalischer Lösung erhaltenen Farbstoffe 1 Mol. einer Tetrazoverbindung einwirken liefsen. Da sich hierbei keine Zwischenproducte, sondern sofort die fertigen Farbstoffe bilden, so wird diesen folgende Formel ertheilt:



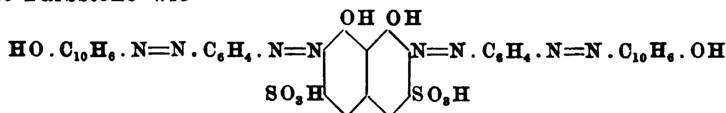
Die so erhaltenen Producte färben Baumwolle ohne Beize, Wolle in saurem oder Salzbade. Sie erzeugen graublaue bis blauschwarze, sehr echte Töne. Da sie noch eine freie Amidogruppe besitzen, so können sie in Substanz oder auf der Faser diazotirt und weiter gekuppelt werden.

Eine ganze Reihe von Patenten hat auch diesmal die Polyazofarbstoffe zum Gegenstande, welche sich von den 1,8-Dioxy-Diamido- und Amidooxynaphtalinen ableiten. Sie können hier nur summarisch besprochen werden. Vor Allem bilden wieder die drei Säuren



den Ausgangspunkt zu ihrer Darstellung.

Mit der Säure I — Chromotropsäure — beschäftigen sich zwei Patente. Das erste[2]) knüpft an das Patent 84390[3]) an und hat Farbstoffe wie

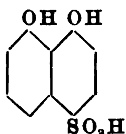


[1]) D. R.-P. 86198 v. 17. Febr. 1895. — [2]) Actienges. für Anilinfabr. in Berlin, D. R.-P. 86199 v. 23. März 1895. — [3]) Jahrb. 5, 450 (1895).

zum Gegenstande. Sie werden erhalten, indem man Chromotropsäure mit 2 Mol. einer Diazoverbindung combinirt und diese dann weiter diazotirt und combinirt. Worauf sich die in den Patenten zum Ausdrucke gebrachte Ansicht gründet, dafs bei der ersteren Operation die Diazoreste in die o-Stellung zu den beiden OH-Gruppen treten, und nicht in die doch gleichfalls unbesetzten p-Stellen ist den gemachten Angaben nicht zu entnehmen.

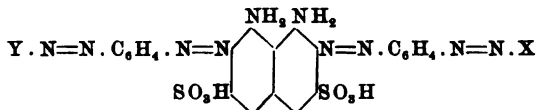
Nach einem Patente der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) erhält man Trisazofarbstoffe von demselben Typus, wenn man Chromotropsäure mit 1 Mol. einer Diazo- und 1 Mol. einer Tetrazoverbindung combinirt, und die so entstehenden Zwischenkörper, welche noch die Eigenschaft einer Diazoverbindung besitzen, weiter kuppelt. Diejenigen Combinationen, welche noch eine primäre Amidogruppe enthalten, liefern dann, auf der Faser diazotirt, mit den gewöhnlichen „Entwicklern" violette bis tiefschwarze Färbungen von grofser Seifenechtheit.

Analoge Trisazofarbstoffe hat dieselbe Firma auch aus der 1, 8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure:

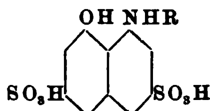


durch Combination mit einer Diazo- und einer Tetrazoverbindung und weitere Kuppelung erhalten[2]).

Aus der obigen Diamidonaphtalindisulfosäure II erhielt die Actienges. für Anilinfabr. in Berlin[3]) die den oben erwähnten Derivaten der Chromotropsäure entsprechenden Farbstoffe vom Typus:

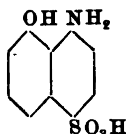


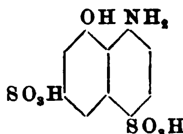
während die Säure III — Amidonaphtoldisulfosäure H — in Form ihrer Alkylderivate:



von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M[4]) zur Darstellung von Disazofarbstoffen benutzt wurde. — Auch die Säuren

[1]) D. R.-P. 89 285 v. 11. Mai 1894. — [2]) D. R.-P. 88 391 v. 1. Dec. 1893; 89 346 v. 6. Mai 1894. — [3]) D. R.-P. 87 023 v. 23. März 1895. — [4]) D. R.-P. 86 716 vom 22. Febr. 1893.





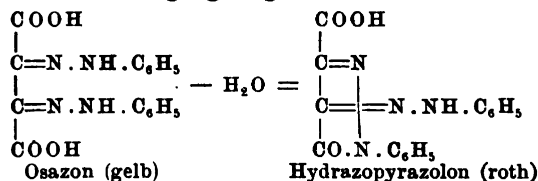


haben eine ganz entsprechende Verwendung gefunden[1]).

Endlich ist hier noch ein Farbstoff zu erwähnen, welchen die Gesellschaft für Chem. Ind. in Basel[2]) mittelst der 1, 8-Diamidonaphtalin-3, 6-disulfosäure (obige Säure III) in eigenartiger Weise erhalten hat. Diese Säure wird mit 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol und 1 Mol. des Diazoderivates eines anderen Monamins gekuppelt und der resultirende Disazofarbstoff mit Wasser in Gegenwart eines Condensationsmittels erhitzt. Es entsteht so ein bronzefarbenes Product, welches ungebeizte oder chromirte Wolle dunkelgrün bis grünschwarz färbt.

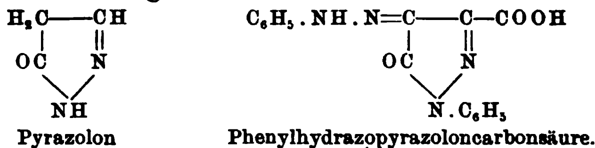
Hydrazonfarbstoffe.

Constitution der Hydrazonfarbstoffe. Nach einer kürzlich publicirten Untersuchung von R. Anschütz[3]) kommt den Tartrazinen eine von der bisher geltenden verschiedene Zusammensetzung und Constitution zu: sie sind nicht als sulfirte Osazone der Dioxyweinsäure zu betrachten, sondern vielmehr als Hydrazopyrazolone, welche aus den Osazonen durch Abspaltung von Wasser gebildet werden. Bei den nicht sulfirten Verbindungen gestaltet sich dieser Vorgang folgendermafsen:



Osazon (gelb) Hydrazopyrazolon (roth)

Die Pyrazolonnatur der Verbindung tritt wohl durch die folgende Formulirung etwas deutlicher hervor:

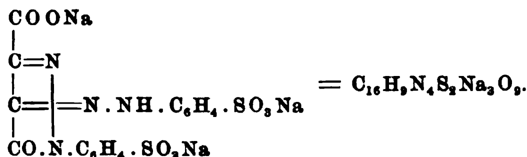


Pyrazolon Phenylhydrazopyrazoloncarbonsäure.

---

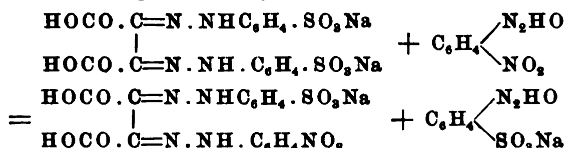
[1]) Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin, D. R.-P. 86814 v. 16. Juni 1895; 86915 v. 11. April 1895; 87024 vom 16. Juni 1895; 88848 v. 11. April 1895. Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh., Amer. Pat. 563382, 563384, 563385, 563386 v. 30. Dec. 1895. — [2]) Amer. Pat. 562200 v. 16. Juni 1896. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 294, 219 (1896).

Das **Tartrazin** selbst ist nach den mitgetheilten Analysen das Trinatriumsalz der Sulfosäure obiger Carbonsäure:



$$= C_{16}H_9N_4S_2Na_3O_9.$$

Durch Einwirkung von Diazokörpern auf Tartrazin in alkalischer Lösung erhielt M. Böniger Umwandlungsproducte, von denen sich einige durch grofse Echtheit der mit ihnen erzeugten Färbungen auszeichnen. R. Gnehm und L. Benda[1]) haben die dabei sich abspielende Reaction zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Sie interpretiren ihre mit Nitrodiazobenzol angestellten Versuche dahin, dafs die Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung verläuft[2]):



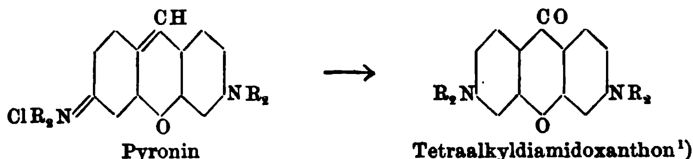
Das wäre also ein Austausch von Atomgruppen ähnlich der von P. Griefs beobachteten Umsetzung zwischen Diazosulfanilsäure und Anilin[3]). — Das Hauptproduct der obigen Reaction wird beim Ansäuern der Lösung als rothbrauner Niederschlag erhalten; aus heifsem Wasser krystallisirt der Körper in gelben Nädelchen, welche mit Soda eine rothe Lösung geben. Während der Reaction findet eine lebhafte Stickstoffentwickelung statt, offenbar in Folge theilweisen Zerfalles der gebildeten Diazobenzolsulfosäure.

Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Auf dem Gebiete der Diphenylmethankörper ist zunächst eine umfangreiche Abhandlung von J. Biehringer[4]) zu erwähnen, in welcher der Verf. seine schon vor zwei Jahren kurz angekündigten Untersuchungen über die Pyronine[5]) ausführlich publicirt hat. Die Arbeit ist eine umfassende, mit vollständigen Literatur- und Patentangaben versehene Monographie der Pyronine, in welcher auch die bisher nicht exact untersuchten Ausgangs- und Zwischen-

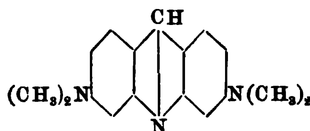
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2017 (1896). — [2]) Das Tartrazin figurirt darin noch mit der bisher angenommenen Formel. — [3]) Vergl. Jahrb. 1, 439 (1891). — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 54, 217. — [5]) Jahrb. 4, 521 f. (1894).

producte eingehend beschrieben sind. Als neu sei hier besonders hervorgehoben, dafs die Farbstoffe durch Oxydation leicht in alkylirte Diamidoxanthone übergehen:

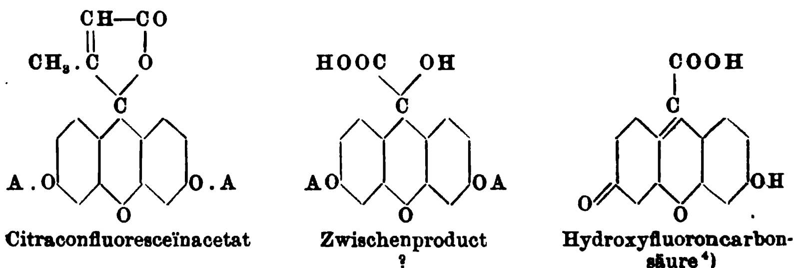


Pyronin Tetraalkyldiamidoxanthon[1])

und dafs diese Körper sich in Alkohol, Holzgeist u. dergl. mit einer zarten violetten Fluorescenz lösen. — Die Constitution der Pyronine wurde noch weiter bestätigt durch Herstellung eines genetischen Zusammenhanges mit Tetramethyldiamidoakridin:



F. P. Hewitt und C. Pope[2]) haben das Citraconfluoresceïn[3]) durch Oxydation seines Diacetates in eine „Hydroxyfluoroncarbonsäure" übergeführt; es entsteht zunächst ein farbloses Zwischenproduct, welches nicht rein erhalten werden konnte, und welches durch Kochen mit Kalilauge unter gleichzeitiger Wasserabspaltung verseift wird:



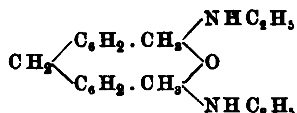
Citraconfluoresceïnacetat Zwischenproduct ? Hydroxyfluoroncarbonsäure[4])

Die Hydroxyfluoroncarbonsäure löst sich in Alkali mit dunkelbrauner Farbe, auffallender Weise aber ohne Fluorescenz.

---

[1]) Diese Körper versuchte F. v. Meyenburg [Ber. d. d. chem. Ges. 29, 501 (1896)] durch Condensation von Chlorkohlenoxyd mit alkylirten m-Amidophenolen und darauf folgende Wasserabspaltung zu erhalten, bekam aber nur Derivate des Chlorameisen- und Kohlensäureesters (s. S. 5445). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2824 (1896). — [3]) Jahrb. 1, 456 (1891); 3, 469 (1893). — [4]) Vgl. R. Möhlau und P. Koch, Jahrb. 4, 521 (1894).

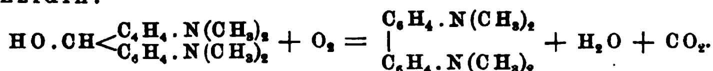
Einen neuen Farbstoff der Pyroninreihe erhielt das Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M.[1]) durch Oxydation von Diäthyldiamidoditolylmethanoxyd:



Er färbt tannirte Baumwolle roth, und zwar bedeutend gelbstichiger als die tetraalkylirten Pyronine.

Im vorigen Jahre hatten A. Miolati und M. Tortelli festgestellt, dafs aus den wässerigen Lösungen der Rosanilin- und analoger Farbsalze durch Silbernitrat bezw. Baryumchlorid, Chlor, Jod und SO_4 vollständig ausgefällt werden; sie hatten hieraus ein neues Argument gegen die Rosenstiehl'sche Esterformel und für die Salznatur der betreffenden Farbstoffe abgeleitet[2]). Dem gegenüber macht A. Rosenstiehl[3]) geltend, dafs die Leichtigkeit der Umsetzung nicht den Salzen allein eigen ist, sondern dafs es Ester giebt, welche ebenso schnell reagiren, z. B. CH_3J, C_2H_5Br, $(C_6H_5)_3CCl$. Andererseits gebe es auch Salze, bei denen die Reaction ebenso langsam verlaufe, wie bei den Estern; eine Reaction zur Unterscheidung beider Kategorien chemischer Verbindungen kenne man gegenwärtig nicht. Verf. nimmt an, dafs alle Körper, Salze wie Ester, welche schnell reagiren, als hydrolysirt zu betrachten sind, und führt einige Beobachtungen über die Hydrolyse des Methyljodids zur Stütze dieser Auffassung an. Mit der elektrolytischen Theorie der Lösungen dürften diese Ansichten kaum vereinbar sein: nach ihr reagiren nicht die hydrolytischen Spaltungsproducte der Salze, sondern die Ionen derselben.

Eine sehr umfangreiche Discussion über die Natur der Rosanilinfarbstoffe wurde ferner zwischen A. Rosenstiehl und M. Prud'homme geführt. Die Frage ist dadurch kaum wesentlich gefördert worden; aber eine sehr interessante Reaction wurde bei diesem Anlasse von Rosenstiehl[4]) aufgefunden: Fügt man zu einer Lösung von Tetramethyldiamidobenzhydrol in der theoretischen Menge Salzsäure überschüssige Essigsäure und das doppelte Gewicht an Bleisuperoxyd unter Kühlung, so erhält man Tetramethylbenzidin:



$$HO.CH<\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix} + O_2 = \begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\|\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O + CO_2.$$

Die Reaction ist eine allgemeine; auch die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, welche zweimal die Gruppe $C_6H_4.NR_2$

[1]) D. R.-P. 86967 vom 5. April 1895. — [2]) Jahrb. 5, 453 f. (1895). — [3]) Bull. soc. chim. de Paris 15, 883, 964, 977. — [4]) Ibid. 13, 275; 15, 327.

enthalten, wie Malachitgrün, Patentblau u. s. f., lassen sich zu alkylirten Benzidinen oxydiren [1]).

Ueber die Natur der freien Rosanilinbasen ist eine längere Discussion zwischen G. v. Georgievicz und H. Weil geführt worden [2]).

Schon vor längerer Zeit hat B. Homolka [3]) eine Beobachtung gemacht, welche darauf schliefsen läfst, dafs die Rosanilinbasen in zwei Formen existiren, das längst bekannte farblose Carbinol und eine rothgelbe Modification, welche letztere für die wahre Rosanilinbase erklärt wird. Ueber die Natur dieses Körpers läfst sich um so weniger etwas Bestimmtes sagen, als Analysen desselben nicht vorliegen. Die Untersuchungen H. Weil's über die Constitution der Rosanilinbasen sind im vorjährigen Berichte eingehend besprochen worden [4]). Inzwischen hat nun v. Georgievicz Beobachtungen mitgetheilt, aus welchen er auf die Existenz einer dritten, gefärbten Rosanilinbase schliefst, welcher eine den Rosanilinsalzen entsprechende Ammoniumformel



zu ertheilen wären. Das Bestehen dieser Isomeren der Carbinolbase kann aber bisher nicht als erwiesen gelten.

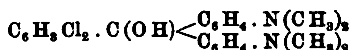
Von Untersuchungen über einzelne Farbstoffgruppen der Triphenylmethanreihe ist Folgendes zu erwähnen.

R. Gnehm und E. Bänziger [5]) untersuchten die Reaction von Antimonpentachlorid und Jod auf Benzaldehyd. Es entsteht als Hauptproduct Dichlorbenzaldehyd (CHO:Cl:Cl = 1:2:5); daneben o- und m-Monochlorbenzaldehyd und ein zweiter Dichlorbenzaldehyd (CHO:Cl:Cl = 1:3:4); ferner Perchlorbenzol, C_6Cl_6 und (wahrscheinlich erst bei der Destillation des Aldehydgemenges durch Zersetzung entstanden) s-Tetrachlorbenzol. Der 2,5-Dichlorbenzaldehyd, bezw. das rohe Gemisch gechlorter Aldehyde, bildet das Ausgangsmaterial für die Fabrikation mehrerer Farbstoffe, welche durch die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in den Handel gelangen [6]). Es ist das Neusolidgrün 3B, erhalten durch Condensation mit Dimethylanilin und Oxydation der zunächst gebildeten Leukobase; das Handelsproduct ist ein Gemenge der

---

[1]) Siehe auch M. Prud'homme, Bull. soc. chim. Paris 15, 780. — [2]) Monatsh. f. Chemie 17, 4 (1896); Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1541, 2015, 2677 (1896). Vergl. auch A. Rosenstiehl, Bull. soc. chim. Paris 15, 327. — [3]) Privatmittheilung an R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, II. Aufl., S. 110 (1894). — [4]) Jahrb. 5, 454 ff. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 875. — [6]) D. R.-P. 71 370 vom 10. Decbr. 1892; 72 990 vom 16. Juni 1893.

salpetersauren und salzsauren Salze des Tetramethydiamidodichlortriphenylcarbinols:



$$C_6H_3Cl_2 . C(OH) < \begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Das Firnblau ist das Chlorhydrat der Base:

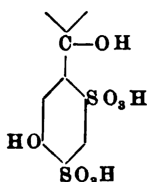


$$C_6H_3Cl_2 . C(OH) < \begin{matrix} C_6H_3 . CH_3 . NHCH_3 \\ C_6H_3 . CH_3 . NHCH_3 \end{matrix}$$

Neusolidgrün 2B besteht aus den salzsauren Salzen des Tetramethyldiamidodichlor- und des Monochlortriphenylcarbinols.

In der angeführten Abhandlung sind aufserdem noch eine ganze Reihe von Derivaten des 2, 5-Dichlorbenzaldehyds beschrieben.

Gruppe des Patentblau. Die hervorragenden Eigenschaften der als Patentblau bezeichneten Farbstoffe, insbesondere ihre im Vergleich mit anderen Carbinolfarbstoffen bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien wurde bis vor Kurzem auf die Anwesenheit der in Metastellung zum Methankohlenstoff befindlichen Hydroxylgruppe zurückgeführt. Neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, dafs es sich hiermit anders verhält. Die fraglichen Farbstoffe werden nur in Form von Sulfosäuren verwendet, und zwar treten zwei Sulfogruppen in den m-Oxybenzaldehydrest ein. T. Sandmeyer [1]) hat nun kürzlich einige, schon vor fünf Jahren von ihm gemachte Erfahrungen mitgetheilt, welche beweisen, dafs nicht die Hydroxylgruppe des m-Oxybenzaldehyds die Alkaliechtheit dieser Farbstoffe bedingt, sondern vielmehr die eine der beiden Sulfogruppen und ihre besondere Stellung im Molekül. Nach den allgemeinen Orientirungsgesetzen müssen die beiden Sulfogruppen die folgenden Plätze einnehmen:



und die Widerstandsfähigkeit gegen Alkali ist durch die Orthostellung der einen Sulfogruppe gegenüber dem Carbinolkohlenstoff bedingt. Die Hydroxylgruppe des m-Oxybenzaldehyds würde also nur indirect den Charakter des Farbstoffs beeinflussen, insofern ihre Anwesenheit in der m-Stellung den Eintritt einer Sulfogruppe in o-Stellung zum Methankohlenstoff zur Folge hat.

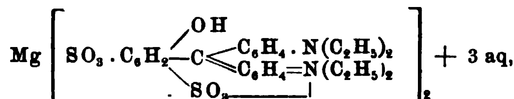
Die Thatsachen, auf welche diese Auffassung sich stützt, sind folgende. Durch Einführung einer Sulfogruppe in das Tetramethyl-

---

[1]) Arch. des scienc. phys. et natur. Genève, Oct. 1896; Journ of the soc. of dyers and colorists 1896, p. 154.

diamidodiphenylmethan, und zwar in o-Stellung zum Methankohlenstoff, Oxydation des Productes zu Hydrol und Condensation des letzteren mit Dimethylanilin konnte eine o-Sulfosäure des Hexamethyltriamidotriphenylmethans erhalten werden. Letztere gab durch Oxydation die o-Sulfosäure des Krystallvioletts, und diese erwies sich überraschenderweise als ein blauer Farbstoff, welcher gegen Alkali dieselbe Widerstandsfähigkeit zeigt, wie das Patentblau. Da die o-Sulfosäure des Krystallvioletts keine Hydroxylgruppe in m-Stellung enthält, dagegen die o-Sulfogruppe mit dem Patentblau gemein hat, so konnte nur der letztere Umstand die blaue Farbe und die Alkaliechtheit dieser Körper verursachen.

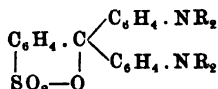
In Uebereinstimmung mit dieser Schlufsfolgerung ist eine kürzlich erschienene Erörterung von P. Fritsch [1]) und eine Experimentalarbeit von E. und H. Erdmann [2]). Die Letzteren haben die Zusammensetzung des Farbstoffs analytisch festgestellt; dieselbe entspricht der Formel



wonach eine innere Salzbildung zwischen einer der Sulfogruppen und einer der Amingruppen angenommen wird. Ferner haben die genannten die p-Stellung der einen Sulfogruppe durch eine Synthese des Patentblau aus p-Chlorbenzaldehyd experimentell bewiesen.

Die o-Stellung der zweiten Gruppe ist bisher nur als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen.

Fritsch hat auch die Formel [3])

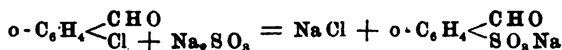


in Betracht gezogen, wonach die Körper der Patentblaureihe sich von einer o-Sulfobenzoësäure in analoger Weise ableiten würden, wie die Phtaleïne von der o-Phtalsäure.

Die wichtigen Beobachtungen Sandmeyer's sind von der Firma J. R. Geigy u. Co. in Basel technisch ausgebeutet worden. Es gelang zunächst durch Erhitzen von o-halogenirtem Benzaldehyd mit Natriumsulfitlösung unter erhöhtem Drucke die Benzaldehyd-o-sulfosäure zu gewinnen [4]):

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2290 (1896). — [2]) Liebig's Ann. d. Chemie 294, 376 (1897). — [3]) Dafs dieselbe nur eine Sulfogruppe berücksichtigt, ist nebensächlich. — [4]) D. R.-P. Nr. 88952 vom 25. Februar 1896; Sandmeyer, l. c.



$$o\text{-}C_6H_4<^{CHO}_{Cl} + Na_2SO_3 = NaCl + o\text{-}C_6H_4<^{CHO}_{SO_3Na}$$

Die Säure vereinigt sich nun sehr leicht mit alkylirten aromatischen Aminen und deren Sulfosäuren zu Leukobasen, welche durch Oxydation in die Farbstoffe der Patentblaugruppe übergehen [1]). Unter den zahlreichen blaugrünen, alkaliechten Producten, welche durch diese Reaction erhalten werden können, hebt Sandmeyer [2]) besonders die Combination von o-Sulfobenzaldehyd mit Aethylbenzylanilinsulfosäure,



$$C_6H_5 . N<^{C_2H_5}_{CH_2 . C_6H_4 . SO_3H}$$

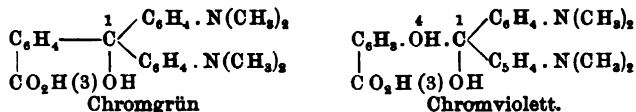
hervor, welche dem gewöhnlichen Säuregrün entspricht. Der Farbstoff, welcher sich durch seine reinen Töne auszeichnet, wird gut ausgezogen und seit Kurzem unter dem Namen Erioglaucin in den Handel gebracht [3]).

Zur Gruppe des Patentblau gehören einige Farbstoffe, welche die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. unter der Bezeichnung Ketonblau verschiedener Marken eingeführt haben [4]). Sie unterscheiden sich von den übrigen Patentblaumarken durch die Art der Darstellung. Während diese durch Condensation von m-Oxybenzaldehyd mit Dialkylanilin, Sulfiren der so zunächst gebildeten Leukobase und Oxydiren erhalten werden, bildet für das Ketonblau die m-Oxybenzoësäure das Ausgangsmaterial. Diese giebt mit tertiären Monaminen nicht erst Leukobasen, sondern direct die Farbstoffe. Es soll aber nicht die Säure selbst, sondern deren Methylirungsproduct, $1,3\text{-}C_6H_3 . OCH_3 . CO_2H$ verwendet werden. Diese mufs dann natürlich methoxylirte Patentblaukörper liefern. Die Art der Einführung der Sulfogruppe bleibt vorläufig dahingestellt; die fertigen Farbstoffe der Patentblaureihe lassen sich nicht gut sulfiren, weshalb man die Sulfirung besser mit den Leukobasen vornimmt.

Als Substitutionsproducte des Malachitgrüns seien hier noch einige, schon seit längerer Zeit im Handel befindliche Beizenfarbstoffe erwähnt, welche diesen ihren Charakter der Anwesenheit von Carboxylgruppen in ihrem Molekül verdanken. Dahin gehört das Chromgrün und Chromviolett der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [5]). Sie entstehen durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzoësäure bezw. Salicylsäure und Oxydation der zunächst gebildeten Leukokörper; G. Schultz [6]) ertheilt ihnen die Formeln

---

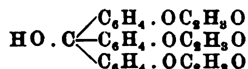
[1]) D. R.-P. 89397 vom 25. Febr. 1896. — [2]) Journ. soc. dyers and colorists, l. c. — [3]) Vgl. auch D. R.-P. 87176 vom 15. Nov. 1895; 88085 vom 19. Decbr. 1895. — [4]) H. Erdmann, Chem. Ind. 19, 550. — [5]) D. R.-P. 58483 v. 22. August 1890; 60606 v. 11. September 1890. — [6]) Tabell. Uebers. d. künstl. organ. Farbstoffe, III. Aufl., S. 104.



M. Prud'homme[1]) stellte durch Condensation von p-Nitroamidobenzhydrol, p-Nitrodiäthylamidobenzhydrol und p-Nitrobenzaldehyd mit Monobenzylanilin, Dibenzylanilin und Aethylbenzylanilin eine Anzahl substituirter p-Nitrodiamidotriphenylmethane dar, welche dann zu den entsprechenden Hydroxylaminen reducirt und weiter in die Farbstoffe umgelagert wurden[2]). Es wurden so benzylirte p-Fuchsine erhalten, deren Färbung — wie das ja stets der Fall ist — mit steigender Alkylirung immer bläulicher bis violetter wurde.

Durch Erhitzen von Rosanilin mit einer Mischung von p-Phenylendiamin und Anilin bezw. α- und β-Naphtylamin in Gegenwart von Benzoësäure oder einer anderen passenden organischen Säure erhielten Read. Holliday and Sons und R. Holliday in Huddersfield blaue wasserlösliche Farbstoffe der Rosanilinreihe[3]). Bei diesem, der Darstellung von spritlöslichem Triphenylrosanilinblau entsprechenden Verfahren spielt das p-Phenylendiamin offenbar dieselbe Rolle, wie bei der Erzeugung des p-Phenylenblau und anderer wasserlöslicher Induline[4]).

Bei der Darstellung des früher beschriebenen Acetylaurins[5]) vom Schmelzp. 172°

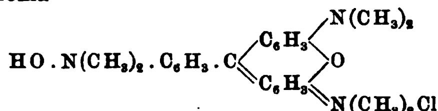


erhielt J. Herzig[6]) eine isomere, bei 146 bis 149° schmelzende Verbindung, welche auch die gleiche Molekulargröfse besitzt. Beide liefern dasselbe Acetylhydrocyanaurin; werden sie verseift und die erhaltenen Aurine neuerdings acetylirt, so entstehen aus jedem derselben wieder die beiden Isomeren. Die niediger schmelzende Verbindung läfst sich unter gewissen Umständen in die höher schmelzende verwandeln. Die Art dieser Isomerie bleibt vorläufig dahingestellt; Verf. erörtert die Möglichkeit einer Raumisomerie nach Art der von Baeyer bei den Hydrophtalsäuren beobachteten.

A. Classen[7]) stellte Jodderivate des Aurins und der Rosolsäure dar, um sie, ebenso wie diejenigen des Phenolphtaleïns[8]) als Antiseptica pharmaceutisch zu verwenden.

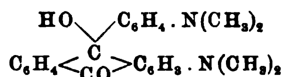
[1]) Bull. soc. chim. de Paris 15, 717, 720. — [2]) Vergl. Jahrb. 5, 457 (1895). — [3]) Engl. P. 2504 v. 5. Febr. 1895 — [4]) Vergl. den Abschnitt Chinonimidfarbstoffe; ferner Jahrb. 1, 473 (1891). — [5]) Jahrb. 4, 528 (1894). — [6]) Monatsh. f. Chem. 17, 191. — [7]) D. R.-P. 85929 v. 27. Mai 1894. — [8]) Jahrb. 5, 176, 248, 467 (1895); D. R.-P. 85930 v. 27. Mai 1894; 86069 v. 22. Juli 1894; 87785 v. 29. März 1895; 88390 v. 14. Mai 1895.

F. v. Meyenburg[1]) studirte die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf alkylirte m-Amidophenole. Er erhielt hauptsächlich tetraalkylirte Diamidophenylkohlensäureester und als Zwischenproducte die Chlorameisenester. Bei höherer Temperatur tritt die Esterbildung mehr und mehr zurück; die Reaction verläuft aber nicht glatt und es bilden sich violette bis rothe Farbstoffe, von denen die ersteren sich durch Erhitzen mit oder ohne wasserentziehende Mittel in die letzteren überführen lassen. Die violetten Producte konnten in analysirbarer Form nicht gewonnen werden. Die rothen Körper gleichen in ihren Eigenschaften durchaus den Pyroninen und werden von dem Verf. als Rosaminoline oder Phosgenpyronine bezeichnet. Von dem mittelst Dimethyl-m-amidophenol erhaltenen Farbstoffe wurde ein Platinsalz dargestellt, dessen Analyse auf die Formel $C_{25}H_{28}N_3O_2Cl$ stimmte. Diese wurde weiter durch das Schema



interpretirt, welchem aber auf Grund einer Platinbestimmung nur eine mehr oder weniger grofse Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden kann.

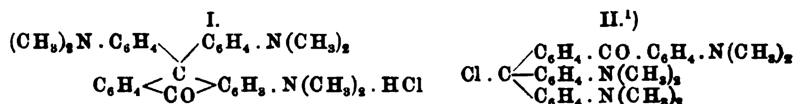
Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Dimethylanilin erhielt O. Fischer[2]) als Hauptproduct das farblose Phtaleïn des Dimethylanilins. Daneben entsteht Tetramethyldiamidodiphenylmethan und ein grüner als Phtalgrün bezeichneter Farbstoff, welcher als ein tetramethylirtes Diamidophenyloxanthranol



aufgefafst wurde. A. Haller u. Guyot[3]) konnten nach dem Verfahren von O. Fischer nur Spuren von Phtalgrün erhalten und vermutheten deshalb, dafs seine Bildung auf die Anwesenheit von Phtalyltetrachlorid in dem angewandten Chloride zurückzuführen sei. In der That gelangten sie auch durch Anwendung von reinem Tetrachlorid zu einem grünen Farbstoffe, welcher aber von dem Fischer'schen verschieden war. Sie vermutheten in demselben zunächst ein „Hexamethyltriamidodiphenylanthrin" (I), ziehen aber nach einem Vorschlage von Rosenstiehl auch die Formel II in Betracht:

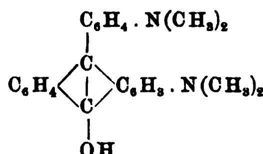
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 501 (1896); s. auch oben S. 438, Fufsnote. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1753 (1876); 10, 952 (1877); 12, 1691 (1879); Liebig's Ann. 206, 92 (1880). — [3]) Bull. soc. chim. de Paris 15, 988.



Da der Körper nach I als ein Derivat des Hexamethyltriamidotriphenylcarbinols oder Krystallvioletts erscheint, nach II aber als ein Malachitgrün, welches in o-Stellung durch den Complex $-CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ substituirt wäre, so ist vielleicht in Rücksicht auf die grüne Farbe die Formel II vorzuziehen; doch müfste zu ihrer Annahme wohl noch weiteres Material herbeigeschafft werden.

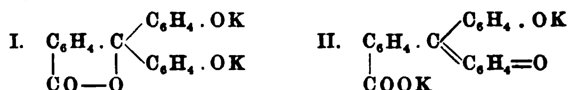
Dieselben Autoren [2]) erhielten durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf eine Lösung von Tetramethyldiamidotriphenylmethan-o-carbonsäure — das Phtalin des Dimethylanilins — in Dimethylanilin das entsprechende Anthranol:



Diese Formel entspricht der von O. Fischer für die Leukobase seines Phtalgrüns angenommenen; beide Körper erwiesen sich aber als verschieden. Die wässerige Lösung des Chlorhydrats wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt, in Folge der Bildung des Oxanthranols; die Färbung verschwindet in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell.

Nach diesen Ergebnissen kann die Natur des Phtalgrüns wohl nicht mehr als festgestellt gelten.

Die schon seit mehreren Jahren discutirte Frage, ob den Alkalisalzen der Phtaleïne die lactonartige (I) oder die chinoide Formel (II) zukomme [3]):



hat auch im verflossenen Jahre wieder Veranlassung zu mehrfachen Untersuchungen gegeben.

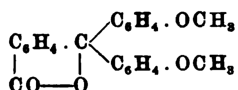
A. Bistrzycki u. K. Nencki [4]) suchten einen Beitrag zu ihrer Beurtheilung durch Benzoylirung in alkalischer Lösung (Methode Schotten-Baumann) zu gewinnen: I müfste ein

[1]) Als Chlorester im Sinne Rosenstiehl's geschrieben. — [2]) Bull. soc. chim. de Paris 15, 755. — [3]) Jahrb. 2, 459 (1892); 3, 465 (1893); 4, 529 (1894); 5, 461 (1895). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 131 (1896).

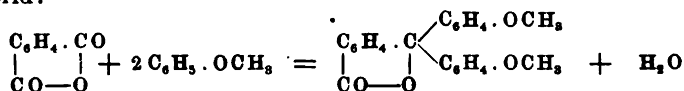
alkaliunlösliches Dibenzoat geben (vielleicht auch unter Sprengung des Lactonringes ein Tribenzoat); II dagegen ein alkalilösliches Monobenzoat. Der mit Phenolphtaleïn angestellte Versuch führte zu dem Dibenzoat.

Die Aether der Phtaleïne wurden schon im vorigen Jahre [1]) behufs Entscheidung der schwebenden Frage sehr eingehend untersucht; diesmal haben sich eine ganze Reihe von Forschern mit ihnen beschäftigt.

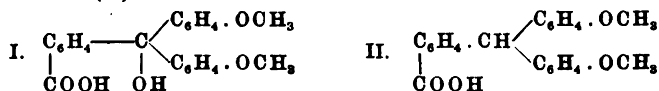
J. Herzig u. H. Meyer hatten bereits kurz mitgetheilt, daſs bei der Alkylirung des Phenolphtaleïns in alkalischer Lösung 85 bis 90 Proc. des farblosen, alkaliunlöslichen Lactondimethyläthers:



entstehen, woraus sie ein Argument gegen die chinoide Formel der Alkalisalze ableiten [2]). Sie haben ihre Ergebnisse jetzt ausführlicher publicirt [3]) und machen darauf aufmerksam, daſs sowohl beim Alkyliren als beim Benzoyliren (s. o.) in alkalischer Lösung aus dem Phenolphtaleïn Lactonäther entstehen, während aus dem Fluoresceïn beim Benzoyliren in alkalischer Lösung der lactonartige, beim Alkyliren wesentlich der chinoide Aether entsteht. — Den lactonartigen Dimethyläther des Phenolphtaleïns hat auch E. Grande [4]) dargestellt, und zwar durch eine directe Synthese aus Phtalsäureanhydrid und Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:



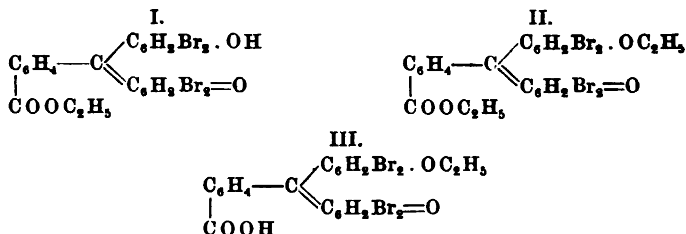
Es braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden, daſs hierin eine Bestätigung der für ihn angenommenen Constitution liegt. Durch Sprengung des Lactonringes geht er in Dioxymethyltriphenylcarbinolcarbonsäure (I) über, welche dann weiter durch Hydrirung in alkalischer Lösung die Dioxymethyltriphenylmethancarbonsäure (II) liefert:



Andererseits konnte R. Nietzki auf der Frankfurter Naturforscherversammlung Mittheilung über chinoide Aether des

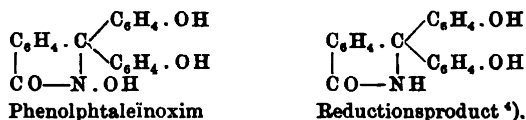
[1]) l. c. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3258 (1895). — [3]) Monatsh. f. Chem. 17, 429; Ber. d. d. chem. Ges. 29, 138 (1896). — [4]) Gazz. chim. 26, 1, 222.

Phenolphtaleïns machen [1]). Die Darstellung derselben gelang zwar nicht bei dem Phenolphtaleïn selbst, wohl aber bei dessen Tetrabromderivat. Der Weg war derselbe, welcher auch zu den chinoiden Aethern des Fluoresceïns geführt hatte [2]): Durch Reduction zu Phtalin, Esterificirung und Oxydation des zunächst entstehenden Phtalinesters resultirt das Tetrabromderivat des Carboxylesters (I); das Silbersalz dieses Körpers liefert dann mit Jodäthyl den vierfach bromirten Diäthyläther (II):



Beide Körper sind gelb gefärbt; die Alkalisalze von I lösen sich in Alkohol mit blauer Farbe; Seide und Wolle werden in essigsaurem Bade rein blau gefärbt. — Durch partielle Verseifung mit Säuren wird aus II der Aether III erhalten, welcher sich in Alkali farblos löst.

In der oben citirten Abhandlung discutirten J. Herzig und H. Meyer auch die Natur des Phenolphtaleïnoxims, welches P. Friedlaender durch Einwirkung von Hydroxylamin auf alkalische Phtaleïnlösung dargestellt hat, und welches ganz besonders als Stütze für die chinoide Natur der Phtaleïnsalze gilt [3]). Die Reduction dieses Oxims führt zu einer nichtbasischen, bisher $C_{20}H_{17}NO_3$ formulirten Verbindung, welche ein farbloses Diacetylproduct liefert. Die Verfasser vermuthen, dafs dem Reductionsproducte die Formel $C_{20}H_{15}NO_3$ zukommt, und ertheilen beiden Körpern die folgenden aufgelösten Formeln:

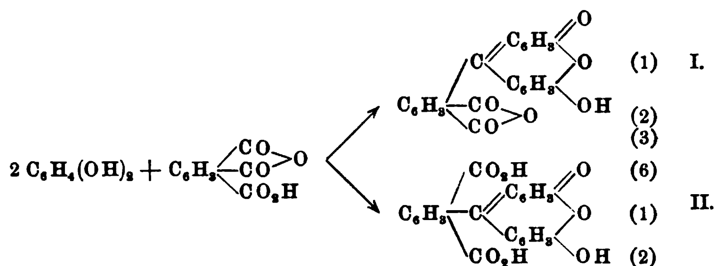


Die Constitution des Fluoresceïns ist auch von O. Kafsner [5]) erörtert worden. Er sucht dessen tautomeren Charakter durch ein

[1]) Chem.-Ztg. 20, 806 (1896). — [2]) Jahrb. 5, 461 (1895). — [3]) Jahrb. 3, 465 (1893). — [4]) Dieselbe Formel ist zwar von Errera u. Gasparini (Ber. d. d. chem. Ges. 24, 268, Ref.) einer aus Phtalimid und Phenol entstehenden Verbindung ertheilt worden; bei dieser könnte aber die NH-Gruppe auch anders stehen. — [5]) Chem.-Ztg. 20, 3 (1896).

Schema zu veranschaulichen, welches sich an die von A. Claus kurz vorher entwickelte Hypothese über das Wesen der Tautomerie [1]) anlehnt.

Einen interessanten Beitrag zur Frage, ob Lacton oder Chinon, erhielten schliefslich C. Graebe u. M. Leonhardt [2]) bei Gelegenheit einer eingehenderen Untersuchung der Hemimellithsäure. Das Anhydrid dieser 1, 2, 3-Benzoltricarbonsäure liefert mit Resorcin zwei verschiedene Fluoresceïncarbonsäuren, je nachdem die Condensation mit dem Carbonyl 1 oder 2 erfolgt. Kommt nun dem Fluoresceïn die Chinonformel zu, so kann die eine dieser beiden Carbonsäuren durch Wasserverlust sich in ein Anhydrid verwandeln. In der That entstehen beim Erhitzen von Hemimellithsäureanhydrid mit Resorcin zwei Fluoresceïncarbonsäuren, von denen die eine ein Anhydrid giebt:



Das Anhydrid I ist in Wasser unlöslich; die Lösungen in Alkalien sind gelbroth und besitzen eine wenig intensive Fluorescenz. Die Säure II löst sich in heissem Wasser; in Alkalien mit derselben Farbe und Fluorescenz wie Fluoresceïn, doch ist die Fluorescenz weniger intensiv.

Auf eine Anzahl von Derivaten des Phenolphtaleïns — Dinitro-, Dibromdinitro-, Dibromdiamidophenolphtaleïn und einige Aether derselben — welche G. Errera u. E. Bertè [3]) darstellten bezw. untersuchten, kann hier nur kurz hingewiesen werden.

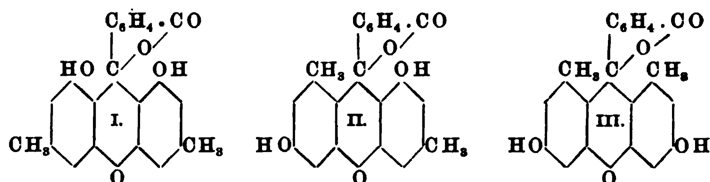
Die Stellung der substituirenden Gruppen im Fluoresceïnmoleküle, welche gleichfalls längere Zeit controvers war, ist bereits im vorigen Jahre durch die Arbeiten von G. Heller einerseits und von R. u. H. Meyer andererseits bestimmt worden [4]). Die letzteren haben ihre Versuche inzwischen ausführlich mitgetheilt [5]).

Im Zusammenhange mit diesen Untersuchungen wurde dann

---

[1]) Jahrb. 5, 155 (1895). — [2]) Liebig's Ann. 290, 235 (1896). — [3]) Gazz. chim. 261, 264. — [4]) Jahrb. 5, 463, ff. (1895). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2623, (1896).

auch das **Orcinphtaleïn** einer erneuten Prüfung unterworfen[1]). Die Lösung der Fluoresceïnfrage konnte keinen Aufschlufs darüber bringen, weshalb dieses Homologe des Fluoresceïns in seinen Eigenschaften so aufserordentlich stark von letzterem abweicht. Es hat sich nun ergeben, dafs das rohe Condensationsproduct von Phtalsäureanhydrid und Orcin kein einheitlicher Körper ist, sondern dafs es drei isomere Verbindungen enthält. Die eine, als *α*-**Orcinphtaleïn** bezeichnet, zeigt im Wesentlichen die von E. **Fischer**[2]) an seinem Orcinphtaleïn festgestellten Eigenschaften; in Alkali löst es sich mit carmoisinrother Farbe wie Phenolphtaleïn. Der zweite Körper, *β*-**Orcinphtaleïn**, giebt mit Alkali eine kirschrothe Lösung; beide Lösungen zeigen keine Spur von Fluorescenz. Die dritte Verbindung, *γ*-**Orcinphtaleïn** löst sich dagegen in Alkali mit gelbbrauner Farbe; die Lösungen zeigen die **grüne Fluorescenz** der alkalischen Fluoresceïnlösungen, freilich in abgeschwächtem Mafse[3]). Es bilden sich also bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Orcin die drei structurell möglichen Isomeren:



deren Constitution den früher discutirten Fluoresceïnformeln entspricht[4]). Auffallend ist nur, dafs bei der Fluoresceïnbildung das Auftreten solcher Isomeren nicht zu beobachten ist[5]).

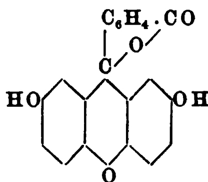
Welche der drei Formeln dem *α*- und welche dem *β*-Orcinphtaleïn zukommt, ist bisher nicht zu entscheiden; das *γ*-Orcinphtaleïn, welches ein wahres **Homofluoresceïn** ist, entspricht aber unzweifelhaft der Formel III. Die Fluorresceïnnatur dieser Verbindung zeigt sich auch darin, dafs sie mit Brom ein **Homoëosin** liefert, welches Seide ganz ähnlich wie Eosin färbt, ebenfalls aber etwas schwächer als dieses. *α*- und *β*-Orcinphtaleïn geben zwar gleichfalls Tetrabromsubstitute; dieselben haben aber durchaus kein Färbevermögen.

Sehr auffallend illustriren die Eigenschaften der drei Orcinphtaleïne den Einflufs substituirender Gruppen und deren Stellung im Moleküle auf die Fluorescenzerscheinungen. Alle drei sind ja

---

[1]) R. Meyer u. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2959 (1895); **29**, 2627 (1896). — [2]) Liebig's Ann. **183**, 63. — [3]) E. Fischer (l. c.) hatte schon beobachtet, dafs das rohe Orcinphtaleïn in Alkali schwach fluorescirende Lösungen giebt. — [4]) Jahrb. **5**, 463, ff. (1895). — [5]) Vergl. R. u. H. Meyer, Ber d. d. chem. Ges. **29**, 2629 (1896).

ebenso Derivate des Fluorans, wie das Fluoresceïn. Aber während in diesem die fluorescirenden Eigenschaften der Muttersubstanz noch bedeutend gesteigert sind, fehlen sie dem α- und β-Orcinphtaleïn ganz, und in dem verminderten Fluorescenzvermögen der γ-Verbindung zeigt sich eine auffallende Abschwächungswirkung der Methylgruppe. — Auch das dem Fluoresceïn isomere Hydrochinonphtaleïn:

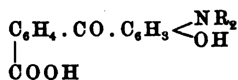


ist ein Dioxyfluoran[1]); aber durch die besondere Stellung der in ihm enthaltenen Hydroxylgruppen ist die Fluorescenz vollkommen aufgehoben[2]).

Die Triphenylmethanpatente beschäftigten sich diesmal fast ausschlieſslich mit den Rhodaminen.

Zunächst sind hier zwei Verfahren zu nennen, welche die Darstellung gemischter Rhodamine zum Gegenstande haben. Die Baseler chem. Fabrik R. Bindschedler in Basel[3]) gelangte zu solchen, indem sie gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid und dialkylirter m-Amidophenole zu Zwischenproducten condensirte, welche dann weiter mit einem geeigneten m-Amidophenol in Reaction gebracht werden. Diese Condensationsproducte verhalten sich wie Amidocarbonsäuren (chinoide Structur), da sie sowohl mit Basen als Mineralsäuren Salze bilden; auch kohlensaure Alkalien lösen sie leicht. Mit Diazoverbindungen lassen sie sich zu Azofarbstoffen combiniren.

Nach Bildungsweise und Eigenschaften dürfte ihnen die allgemeine Formel

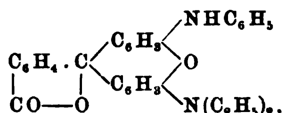


zukommen, wonach sie als Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren aufzufassen wären. Diese Zwischenproducte bilden sich schon durch Kochen von Phtalsäureanhydrid mit dem alkylirten Amidophenol in Benzol- oder Toluollösung; ihre Condensation mit dem zweiten Molekül Amidophenol erfolgt unter Anwendung concentrirter Schwefelsäure, während 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol.

[1]) Vergl. R. u. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2959 (1895) [Jahrb. 5, 466, f. (1895)]. — [2]) Ibid. 29, 2630, (1896). — [3]) D. R.-P. 85931 v. 10. Nov. 1894; 87068 v. 3. März 1895.

dialkylirtem m-Amidophenol unter den gleichen Versuchsbedingungen überhaupt keinen Farbstoff liefert.

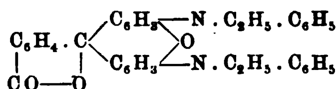
Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) andererseits haben gefunden, dafs auch die Rhodaminbildung mittelst Fluoresceïnchlorid sich in zwei Phasen zerlegen läfst, indem man auf 1 Mol. Chlorid zunächst nur 1 Mol. eines Amins einwirken läfst. Bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen wird in glatter Reaction ein Zwischenproduct erhalten, welches noch 1 At. Chlor enthält und bei der weiteren Behandlung mit einem anderen Amin ein gemischtes Rhodamin liefert. Besonders hervorgehoben werden die mittelst 1 Mol. eines aromatischen und 1 Mol. eines aliphatischen Amins erhaltenen Producte, wie



Die Sulfosäuren derselben sind ebenso feurig, wie die von den Basen der Fettreihe sich ableitenden, und ebenso echt, wie die aromatisch substituirten Rhodamine, vor denen sie noch den Vorzug gröfserer Bügelechtheit besitzen.

Die Darstellung der Sulfonsäuren alkylirter m-Amidophenolphtaleïne wurde den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. patentirt[2]).

Die im vorigen Jahre[3]) erwähnten Farbstoffe vom Typus

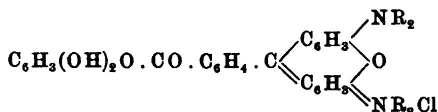


lassen sich nach einem der obigen Firma ertheilten Patente[4]) durch Erhitzen mit Halogenalkylen ohne Alkalizusatz noch weiter alkyliren. Die hierdurch entstehenden, offenbar den Anisolinen[5]) zugehörigen Producte geben Sulfosäuren, welche besonders wegen ihrer Bügelechtheit gerühmt werden.

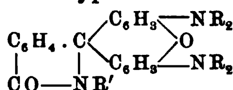
Gleichfalls den Anisolinen mufs wohl eine Reihe neuer beizenfärbender Rhodamine zugezählt werden, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. erhielt, indem sie die Rhodamine mit Pyrogallol und Phosphoroxychlorid behandelte[6]). Sie entsprechen wahrscheinlich dem Typus

---

[1]) D. R.-P. 85885 v. 29. Juni 1895. — [2]) D. R.-P. 87977 v. 9. Juli 1895. — [3]) Jahrb. 5, 470 (1895). — [4]) D. R.-P. 85805 v. 22. December 1892. — [5]) Jahrb. 2, 459 (1892); 3, 470 (1893); 4, 531 (1894). — [6]) D. R.-P. 87174 v. 16. Februar 1894; vergl. Jahrb. 3, 470 (1893); 4, 531 (1894).



Im Vorjahre wurden eine Anzahl von Farbstoffen besprochen, welche die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. durch Einwirkung von Ammoniak bezw. aromatischen Aminen auf die Rhodamine erhalten haben[1]) und welche als Imidorhodamine vom Typus



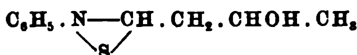
aufgefafst werden können. In neueren Patenten derselben Firma[2]) ist nun mitgetheilt, dafs auch die Nitraniline und ferner die aromatischen Hydrazine mit den Rhodaminen zu Verbindungen condensirt werden können, welche durch rauchende Schwefelsäure in werthvolle Farbstoffe übergehen.

Die durch Oxydation von Naphtalin mittelst Permanganat entstehende Phtalonsäure, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.COOH\\COOH\end{smallmatrix}$[3]) vermag sich nach Patenten der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[4]) ähnlich der Phtalsäure mit alkylirten m-Amidophenolen zu Rhodaminen zu condensiren. Wendet man statt 1 Mol. der Säure und 2 Mol. Alkylamidophenol 3 Mol. des letzteren auf 1 Mol. Phtalonsäure an, so erhält man farblose Condensationsproducte, welche durch Oxydation in die Farbstoffe übergehen. Die Natur der nach der zweiten Methode gebildeten Körper mufs einstweilen dahingestellt bleiben.

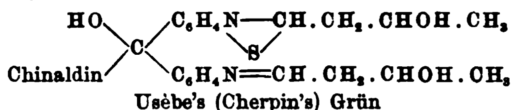
Chinolin- und Akridinfarbstoffe.

Im Anschlusse an ihre früher mitgetheilte Untersuchung über das Aldehydgrün[5]) und in der Absicht, die damals aufgestellten Formeln für das „Usèbe'sche und das Lucius'sche Grün" einer weiteren Prüfung zu unterwerfen, studirten W. v. Miller und J. Plöchl[6]) die Anlagerung von Schwefel an Aldolanilin. Es zeigte sich, dafs eine solche leicht mittelst krystallisirten Schwefelammons herbeigeführt werden kann, wodurch der Körper

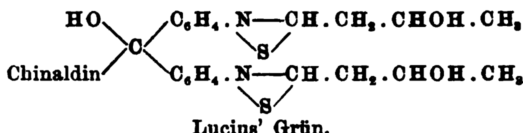
[1]) Jahrb. 5, 470 (1895). — [2]) D. R.-P. 85242, 88675 v. 14. Mai 1895. — [3]) D. R.-P. 79693, Jahrb. 5, 419 (1895). Nach einem neueren D. R.-P., 86914 v. 14. November 1895 kann das Permanganat vortheilhaft durch Manganat ersetzt werden. — [4]) D. R.-P. 87028 v. 19. Februar 1995; 89092 v. 17. Juli 1895. — [5]) Jahrb. 1, 461 ff. (1891). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 59 (1896).



erhalten wird. Hierdurch wird die früher vermuthete Additionsfähigkeit der C=N-Gruppe gegenüber dem elementaren Schwefel bestätigt; gleichzeitig aber sehen sich die Verfasser veranlafst, in Anbetracht der dem einfachen Thioaldolanilin zukommenden Formel, die früheren Formeln für die beiden schwefelhaltigen Farbstoffe folgendermafsen zu modificiren:

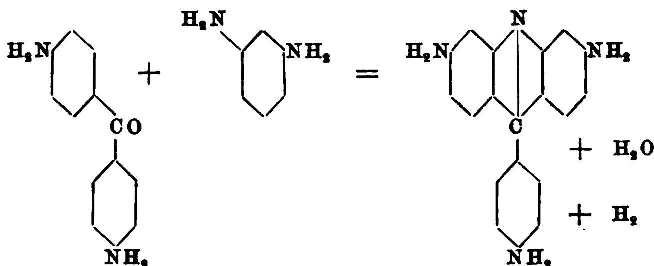


Usèbe's (Cherpin's) Grün



Lucius' Grün.

Nach einem Patente der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) verbindet sich Diamidobenzophenon oder dessen Diacetylverbindung mit m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin beim Erhitzen zu braungelben Farbstoffen der Akridinreihe. Als Zwischenproducte bilden sich gelbe Akridinfarbstoffe, offenbar amidirte Benzoflavine. Ihre Entstehung dürfte im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:

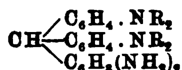


Durch weiteres Erhitzen auf höhere Temperatur gehen diese Zwischenproducte in mehr braungelbe Farbstoffe über. Die letzteren sind in Wasser leicht löslich und färben tannirte Baumwolle, sowie Leder braungelb. Ueber ihre Constitution kann man kaum eine Vermuthung äufsern.

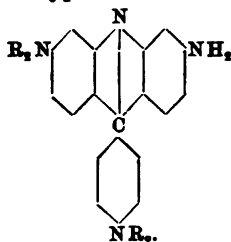
Gleichfalls gelbe bis braune phosphinähnliche Farbstoffe, welche wahrscheinlich den vorigen nahe stehen, erhielt die Bad.

[1]) D. R.-P. 89660 v. 25. December 1895.

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]) aus Derivaten des Triphenylmethans von der allgemeinen Formel



Diese alkylirten Tetraamidotriphenylmethanbasen bilden sich durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin. Es sind Leukoverbindungen, welche durch Oxydation in blauviolette Farbstoffe der Rosanilinreihe übergehen. Beim Erhitzen mit den Chlorhydraten von m-Diaminen wandeln sie sich in braungelbe Farbstoffe um, welche mit den Producten aus m-Amidophenylauraminen[2]) übereinstimmen. Man kann auch die Isolirung der Condensationsproducte aus Hydrol- und m-Diamin umgehen und direct das Hydrol mit dem Chlorhydrat des m-Diamins auf 150 bis 180° erhitzen. — Die Constitution dieser Körper entspricht vermuthlich dem Typus



Chinonimidfarbstoffe.

Das Gebiet der Chinonimidfarbstoffe war im verflossenen Jahre der Schauplatz lebhafter Kämpfe. Gegenstand des Streites waren die Safranine und Induline, deren Constitution und gegenseitige Beziehungen schon in den letzten Jahren zu mancherlei Controversen Veranlassung gegeben hatten. Die schwebenden Fragen sind schliefslich, wenigstens in den Hauptpunkten, offenbar befriedigend gelöst worden. Das an sich nicht ganz leicht zu übersehende Kapitel, welches durch die entgegenstehenden Ansichten noch an Uebersichtlichkeit verlor, hat dadurch endlich die ihm so lange mangelnde Klarheit gewonnen. Diesem wichtigen Ergebnisse gegenüber treten die übrigen Errungenschaften des Jahres sehr zurück und sollen daher hier nur kurz berührt werden[3]).

---

[1]) D. R.-P. 85 199 v. 9. Mai 1895. — [2]) D. R.-P. 82 989; Jahrb. 5, 472 f. (1895). — [3]) Auf eine Erörterung, welcher W. Vaubel „die Configuration der Chinonimidfarbstoffe“ vom stereochemischen Gesichtspunkte aus unterzogen hat, kann hier nur verwiesen werden (Journ. f. prakt. Chem. 54, 292).

Vor drei Jahren wurde über Farbstoffe aus der Gruppe des Gallocyanins berichtet, welche durch Einwirkung von Nitrosoalkylanilin auf Gallanilid entstehen[1]). Durch Erhitzen mit Anilin werden diese Körper in neue blaue Farbstoffe übergeführt; die Sulfosäuren der letzteren lassen sich leicht nitriren und gehen dadurch in sehr echte grüne Beizfarbstoffe über. Am werthvollsten sind die Mononitroderivate; durch Einführung von mehreren Nitrogruppen erhält man gelbstichigere, jedoch weniger lebhafte Färbungen[2]). — Der Prototyp dieser Gruppe wird als Gallanilgrün oder Solidgrün G in den Handel gebracht; G. Schultz[3]) ertheilt demselben vermuthungsweise die Formel

N $CO.NH.C_6H_5$

OH

$Cl(CH_3)_2N$ O $NH.C_6H_3.NO_2.SO_3NH_4.$

Läſst man auf das anilidirte Product aus Gallaminsäure und salzsaurem Nitrosodialkylanilin Binitrochlorbenzol ($Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) einwirken, so erhält man einen krystallinischen, in heiſsem Wasser und Alkohol kaum löslichen Farbstoff, dessen wasserlösliche Sulfosäure chromirte Wolle lebhaft grün färbt; die Ausfärbung auf ungebeizter Wolle ist grünstichig blau[4]).

Einige aus Dibromgallussäure bezw. deren Anilid und Nitrosodimethylanilin erhaltene Glieder der Gallocyaninreihe beschrieb A. Biétrix[5]).

Die im vorigen Jahre besprochenen beizenfärbenden Thiazinfarbstoffe aus Nitrosoalkylaminen und 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure[6]) werden nach Mittheilung von H. Erdmann[7]) von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld als Brillantalizarinblau S. D. in den Handel gebracht[8]).

Auf dem Gebiete der Azine ist zunächst zu erwähnen, daſs O. Hinsberg und A. Himmelschein[9]) durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure, neben Dihydrophenazin, ein Phenazylphenylsulfon erhielten, welches sie $C_6H_5.SO_2.C_6H_3 \langle {N \atop N} \rangle C_6H_4$ formuliren. Da früher Hinsberg diese Reaction als charakteristisch für

---

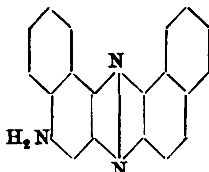
[1]) Jahrb. 3, 474 (1893). — [2]) L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen, D. R.-P. 86415 v. 22. Oct. 1895; 87935 v. 16. Februar 1895. — [3]) Tabell. Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe, 3. Aufl., S. 166. — [4]) D. R.-P. 88084 v. 3. Dec. 1895. — [5]) Bull. soc. chim. 15, 404. — [6]) Jahrb. 5, 491 f. (1895). — [7]) Chem. Ind. 19, 552. — [8]) Vgl. auch Brillantalizarinblau G, Jahrb. 4, 541 (1894). — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2019 (1896).

Chinone und Chinonimide aufgefunden hat (vgl. Kap. Organische Chemie, S. 198), so wird hieraus auf die chinoide Natur des Phenazins geschlossen. Diese Folgerung ist nicht recht verständlich, da die für das Phenazin in Frage kommenden Formeln



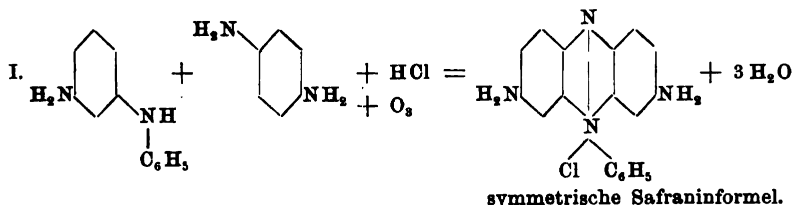
beide chinoid sind.

In zwei auf Phenazin- bezw. Naphtazinbildung bezüglichen Abhandlungen hat O. Fischer, zum Theil gemeinsam mit R. Albert einige neue Eurhodine beschrieben[1]). Unter denselben sei hier nur das α-Amidoderivat des symmetrischen α-β-Naphtazins



erwähnt. Es entsteht als Nebenproduct bei der Bildung des unsymmetrischen α-β-Naphtazins[2]) aus Nitroso-β-Naphtylamin und α-Naphtylamin. Mäfsigt man die Reactionstemperatur, so entsteht das Eurhodin als Hauptproduct. Es krystallisirt in hellgelben, grünlich schillernden Nädelchen und bildet mit Mineralsäuren rothe Salze. In Eisessig löst es sich mit gelbrother Farbe und brauner Fluorescenz, in concentrirter Schwefelsäure blauviolett.

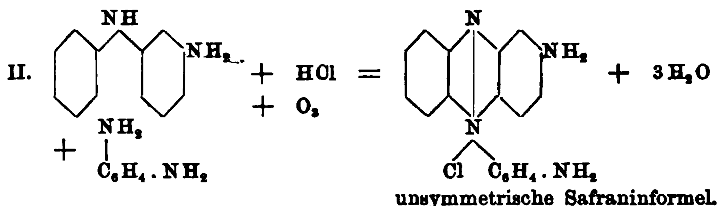
Die so lange streitige Frage nach der symmetrischen oder unsymmetrischen Formel der Safranine, welche schon im vorigen Jahre erörtert wurde[3]), ist endlich von R. Nietzki[4]) experimentell zum Abschlusse gebracht worden, und zwar im Sinne der symmetrischen Formel. Durch gemeinsame Oxydation von m-Amidodiphenylamin und p-Phenylendiamin erhielt er Phenosafranin. Dieser Vorgang ist offenbar mit beiden Formeln vereinbar:



symmetrische Safraninformel.

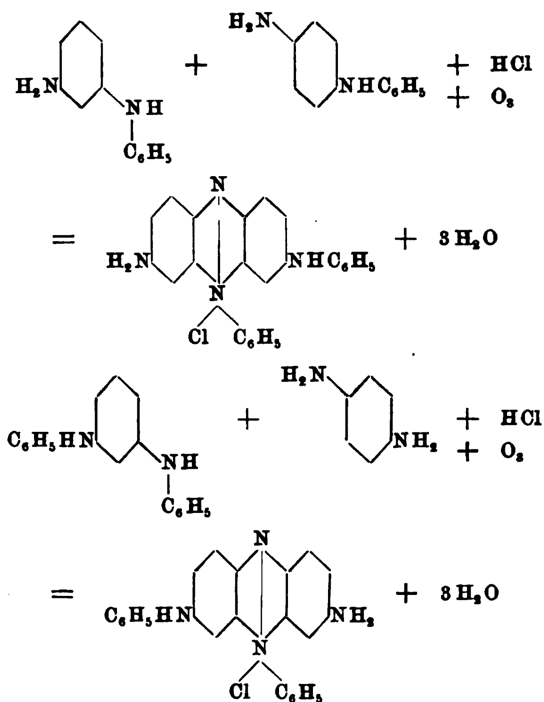
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1873, 2086 (1896). — [2]) Jahrb. 2, 474 (1892). — [3]) Ibid. 5, 478 (1895). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1442 (1896).

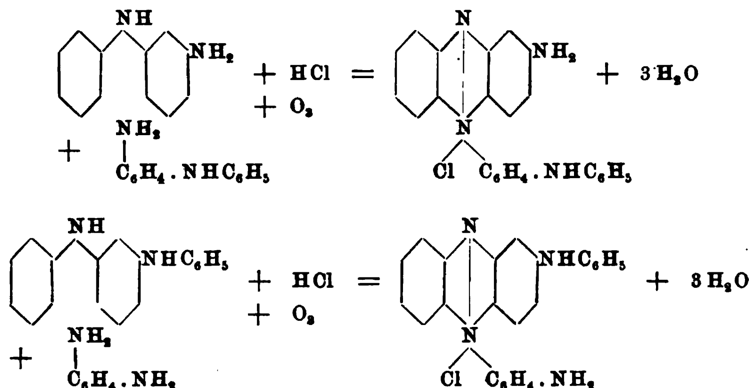


Ersetzt man aber bei dieser Synthese einerseits das m-Amidodiphenylamin, andererseits das p-Phenylendiamin durch eine am Stickstoff substituirte Base, so mufs man in beiden Fällen identische Verbindungen erhalten, wenn die Safranine symmetrisch gebaut sind, dagegen verschiedene, wenn sie eine unsymmetrische Constitution besitzen.

R. Nietzki hat nun die Reaction mit m-Amidodiphenylamin und p-Amidodiphenylamin einerseits, mit Diphenyl-m-phenylendiamin und p-Phenylendiamin andererseits durchgeführt. Hierbei müssen identische Producte entstehen, wenn die Safranine symmetrisch sind:



Kommt dagegen den Safraninen die unsymmetrische Structur zu, so ist die Bildung von zwei verschiedenen Körpern zu erwarten:

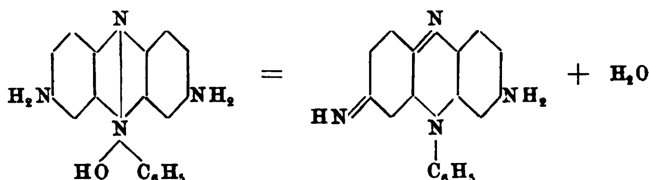


Der Versuch ergab in beiden Fällen denselben Farbstoff: ein einfach phenylirtes Phenosafranin oder Phenomauveïn, woraus sich die symmetrische Constitution der Safranine ergiebt.

Im vorjährigen Berichte[1]) wurde aber noch ein anderer Gesichtspunkt erörtert, von welchem aus die Safranine in zwiefacher Gestalt erscheinen können. Während man sie bis dahin allgemein als Ammoniumbasen betrachtete, war G. F. Jaubert geneigt, ihnen eine p-chinoide Anhydridformel zuzuschreiben. F. Kehrmann[2]) hielt dem gegenüber an der Ammoniumnatur der Safranine fest, welche nach seiner Meinung wenigstens in den Salzen unzweifelhaft besteht. Was die freien Safraninbasen betrifft, so haben R. Nietzki und R. Otto[3]) aus ihren Analysen des Phenosafranins für dieses auf die Formel $C_{18}H_{16}N_4O$ geschlossen; sie beobachteten aber zugleich, dafs die Base eine unzweifelhafte Neigung zur Wasserabspaltung besitzt, welche sich sogar beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bemerkbar macht. Diese Erscheinung führt nun Kehrmann darauf zurück, dafs sich im Phenosafranin eine Amidogruppe in p-Stellung zum Azinstickstoff befindet, und in Folge dessen „das unzweifelhaft existenzfähige orthochinoide Azoniumhydrat dieser starken Base" beim Erhitzen unter Wasserverlust in die parachinoide Anhydridform sich umlagert:

---

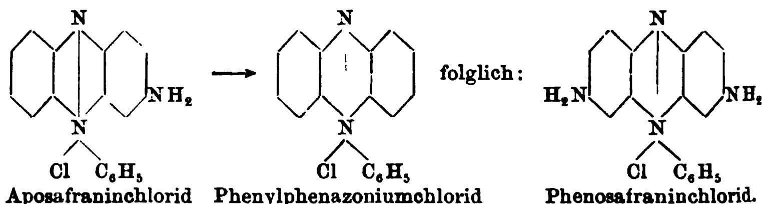
[1]) Jahrb. 5, 482 (1895). — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 290, 257. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1592 (1888).



Phenosafraninbase,
o-chinoide Ammoniumform; p-chinoide Anhydridform.

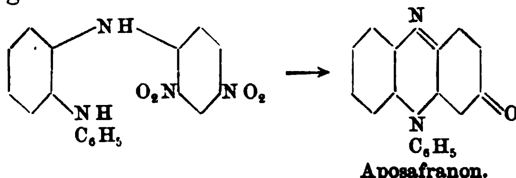
O. Fischer[1]) trat dieser Auffassung entgegen, während R. Nietzki auch neuerdings wieder den stark basischen Charakter der Safranine zu Gunsten der Ammoniumformel betont hat[2]). Insbesondere hob er die starke Basicität des Diacetylsafranins hervor, sowie die Eigenschaften des Acetylaposafranins, als mit der chinoiden Auffassung unvereinbar.

Schliefslich wurde die Frage durch F. Kehrmann[3]) zur Entscheidung gebracht, und zwar im Sinne der Ammoniumformel. Es gelang ihm, in dem Aposafraninchlorid eine Amidogruppe nachzuweisen, indem er es durch Diazotirung in schwefelsaurer Lösung und darauf folgende Behandlung mit Alkohol in ein Phenylphenazoniumchlorid überführen konnte. Dieser Abbau läfst sich nur im Sinne der Ammoniumformel erklären:



Aposafraninchlorid Phenylphenazoniumchlorid Phenosafraninchlorid.

Aus der Gruppe des Phenosafranins im engeren Sinne ist dann noch eine Synthese des Aposafranons[4]) zu erwähnen, welche F. Kehrmann und H. Bürgin[5]) durch Erhitzen von Dinitrophenyl-o-amidodiphenylamin mit Benzoësäure bis zum Sieden bewerkstelligten:



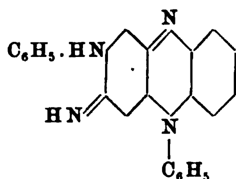
Aposafranon.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 361 (1896). — [2]) Ibid. 29, 1442 (1896); vergl. O. Fischer, ibid. 1870. — [3]) Ibid. 29, 2316, 2967 (1896); vergl. R. Nietzki, ibid. 2771. — [4]) Jahrb. 5, 485 f. (1895). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1819 (1896).

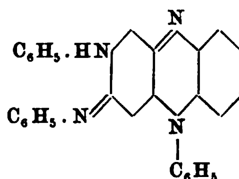
Die Benzoësäure wirkt nur als Lösungsmittel; im Uebrigen ist der Verlauf der Reaction nicht völlig klar und soll später noch erörtert werden.

Die blauen und violetten Benzolinduline sind durch die Arbeiten des vorigen Jahres [1]) als Anilidoderivate des Aposafranins erkannt worden. Die weiteren Untersuchungen haben diese Auffassung durchaus bestätigt. Aus denselben sei hier nur das Folgende hervorgehoben.

Die Einwirkung von Anilin auf Aposafraninsalze ist von O. Fischer und E. Hepp [2]) jetzt eingehender studirt worden; es ergab sich, dafs dabei, neben dem Anilidoaposafranin, noch das Anilinderivat des Phenylaposafranins entsteht:



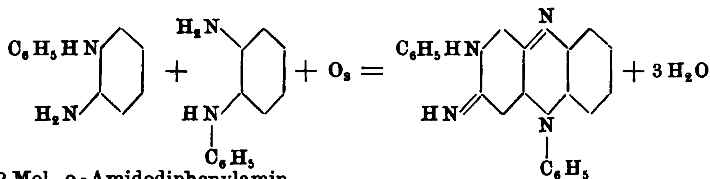
$C_{24}H_{18}N_4$
Anilidoaposafranin,
Benzolindulin;



$C_{30}H_{22}N_4$ [3])
Anilidophenylaposafranin,
Phenylindulin;

p-chinoïde Anhydridform.

Die erste dieser beiden Verbindungen bildet sich auch bei vorsichtiger Oxydation des o-Amidodiphenylamins [4]):

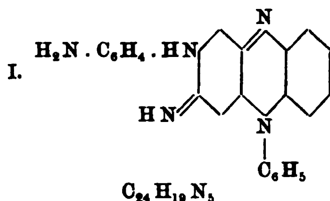


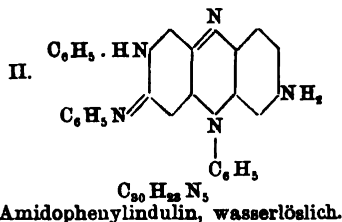
2 Mol. o-Amidodiphenylamin.

Durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Aposafranin entsteht ein amidirtes Benzolindulin (I); das wasserlösliche Indulin, welches sich unter gewissen Umständen in der Amidoazobenzolschmelze bildet [5]), und welches durch Entamidiren in das

[1]) Jahrb. 5, 483 ff. (1895). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 363 (1896). — [3]) Entgegen der früher angenommenen Formel $C_{24}H_{17}N_3$. — [4]) O. Fischer und A. Dischinger, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1602 (1896) [siehe auch O. Fischer und O. Heiler, ibid. 26, 378 (1893)]. Ueber die Constitution des durch Oxydation von o-Amidodiphenylamin (Phenyl-o-phenylendiamin) entstehenden Körpers und die Frage seiner Identität mit dem Anilidoaposafranin ist zwischen O. Fischer und F. Kehrmann eine Discussion geführt worden, welche wohl im Sinne der Identität beider Verbindungen und in dem der obigen Formel entschieden ist. — [5]) Jahrb. 1, 477 (1891).

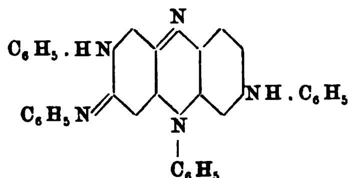
obige Phenylindulin übergeht, besitzt, entgegen früherer Annahme, die Zusammensetzung $C_{30}H_{23}N_5$ und die Constitutionsformel II:





Amidophenylindulin, wasserlöslich.

Aufser in der kurz dauernden Amidoazobenzolschmelze entsteht das wasserlösliche Indulin, $C_{30}H_{23}N_5$ auch durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Azophenin, worauf offenbar die zahlreichen, hierauf abzielenden patentirten Verfahren sich gründen [1]). Wie die obige Formel erkennen läfst, kann das Amidophenylindulin als ein Anilidophenylphenosafranin oder Anilidophenomauveïn aufgefafst werden. In der That werden die Chlorhydrate des Phenosafranins, des Phenomauveïns [2]) und des Phenylmauveïns [3]) durch Erhitzen mit Anilin alle in dasselbe schwer lösliche Indulin übergeführt, welches auch aus Amidophenylindulin entsteht, und welches überhaupt das Endproduct der Einwirkung von Anilin auf Amidoazobenzol, Phenylamidoazobenzol und Azobenzol ist. Die Analysen dieses Endproductes liefsen es zweifelhaft, ob demselben die Formel $C_{36}H_{27}N_5 . HCl$ oder $C_{42}H_{32}N_6 . HCl$ zukommt. O. Fischer und E. Hepp halten die letztere für die wahrscheinlichere, besonders weil sie noch die Bildung eines Zwischenproductes beobachtet haben, welchem sie die Formel $C_{36}H_{27}N_5$ und die muthmafsliche Constitution



ertheilen.

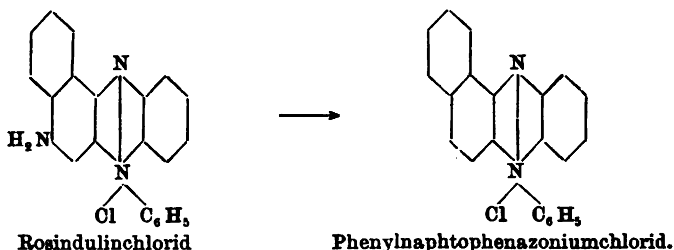
Das schwer lösliche Indulin enthält wahrscheinlich noch einen weiteren Anilinrest.

Hiernach ist wohl anzunehmen, dafs in der Indulinschmelze zunächst Azophenin und das wasserlösliche $C_{30}H_{23}N_5$ entsteht, und dafs dieses dann durch weitere Einwirkung des Anilins in die spritlöslichen Induline übergeht.

---

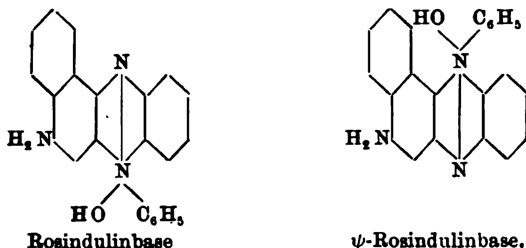
[1]) Jahrb. 1, 473 (1891). — [2]) Ibid. 3, 485 (1893). — [3]) Ibid. 5, 487 (1895).

Auch die **Rosinduline** waren wieder Gegenstand einiger grösserer Arbeiten. Wie wir oben sahen (Seite 460) hat F. Kehrmann im Aposafranin eine NH_2-Gruppe nachgewiesen, indem er es durch Diazotiren und nachherige Behandlung mit Alkohol in ein Phenylphenazoniumchlorid überführte. Ganz in derselben Weise konnte er das Rosindulin in die zu Grunde liegende Azoniumverbindung umwandeln [1]). Hierdurch ist der Beweis geliefert, dafs auch die Rosinduline zu den Aposafraninen gehören, und dafs sie in ihren Salzen als o-chinoide Ammoniumverbindungen aufzufassen sind:



Rosindulinchlorid — Phenylnaphtophenazoniumchlorid.

Vor zwei Jahren [2]) wurde berichtet, dafs F. Kehrmann durch Condensation von 4-Acetamido-1,2-Naphtochinon mit Phenyl-o-phenylendiamin statt eines acetylirten Rosindulins zwei isomere Verbindungen erhielt. Derselbe hat nun die Ergebnisse dieser Arbeit ausführlicher publicirt und ergänzt [3]). Er erhielt durch Verseifung aus den beiden Acetaten die entsprechenden Rosindulinbasen, welche er zunächst als Rosindulin und i-Rosindulin unterschied. Da aber die letztere Bezeichnung schon für einen anderen Typus im Gebrauch ist [4]), so wurde dieselbe durch O. Fischer und E. Hepp [5]) zweckmäfsig in ψ-Rosindulin umgewandelt. Die freien Basen sind:

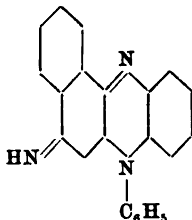


Rosindulinbase — ψ-Rosindulinbase.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2316, 2967 (1896). — [2]) Jahrb. 4, 543 (1894). — [3]) Liebig's Ann. d. Chemie 290, 262 (1896). — [4]) Jahrb. 2, 475 (1892); s. auch w. u. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2752 (1896).

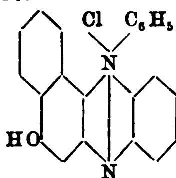
Die erstere geht bei 100 bis 110° unter Wasserabspaltung in die Anhydridform über:

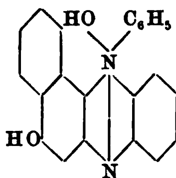


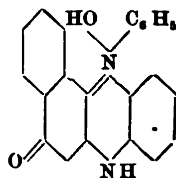
Rosindulinbase,
p-chinoïde Anhydridform.

Dieser Anhydrisirung ist die ψ-Rosindulinbase nicht fähig, offenbar weil sie zu einem nicht existenzfähigen m-Chinonimidkörper führen würde.

Durch Austausch der im ψ-Rosindulin enthaltenen Amidogruppe gegen Hydroxyl entsteht ein ψ-Rosindon, welches als freie Base blau ist, aber rothe Salze bildet, und sich im freien Zustande sehr leicht in eine isomere, roth gefärbte Verbindung umlagert:

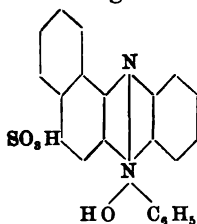




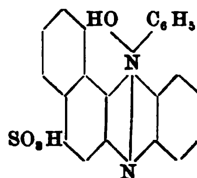


ψ-Rosindon,
rothes Chlorid; blaue Base; rothes Umwandlungsproduct.

Entsprechend dem 4-Acetamido-1, 2-naphtochinon condensirt sich auch die 1, 2-Naphtochinon-4-sulfosäure mit Phenyl-o-phenylendiamin unter Bildung der beiden isomeren Azoniumverbindungen[1]).

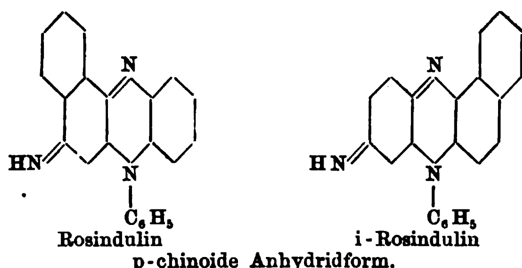


und



Gegenüber den Rosindulinen ist die Gruppe des **i-Rosindulins** bisher noch wenig untersucht. Ihre Beziehung zu den Rosindulinen geht aus der folgenden Gegenüberstellung hervor:

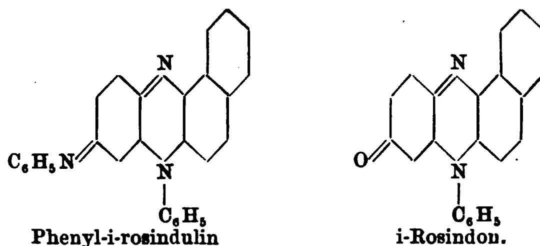
[1]) F. Kehrmann und E. Locher, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2072 (1896).



Rosindulin i-Rosindulin
p-chinoide Anhydridform.

Das i-Rosindulin selbst galt bis vor Kurzem als nicht bekannt [1]). O. Fischer und E. Hepp [2]) haben aber darauf hingewiesen, dafs in dem von R. Nietzki und R. Otto [3]) schon vor längerer Zeit dargestellten Condensationsproducte aus Chinondichlorimid und Phenyl-β-naphthylamin diese vermeintlich unbekannte Verbindung vorliegt. Sie haben dann den Körper und seine Reactionen einem eingehenderen Studium unterworfen. Zunächst wurde festgestellt, dafs das i-Rosindulin sich ebenso, wie das Rosindulin, in eine Diazoverbindung überführen läfst, welche bei der Zersetzung mit Alkohol allem Anscheine nach dieselbe Azoniumverbindung liefert, wie Rosindulin unter denselben Umständen (s. o. S. 463). Die aus i-Rosindulin gewonnene Azoniumverbindung verwandelt sich nämlich unter dem Einflufs von Ammoniak in Rosindulin, so dafs man also auf diesem Wege i-Rosindulin in Rosindulin überführen kann.

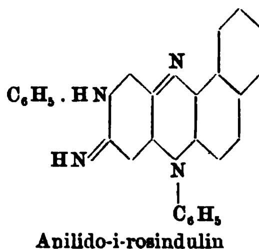
Das i-Rosindulin ist ein fuchsinrother Farbstoff, welcher grofse Aehnlichkeit mit dem Aposafranin hat und in den Salzen ein bedeutendes Krystallisationsvermögen besitzt. Die alkoholischen Lösungen der letzteren zeigen schwach bräunliche Fluorescenz; die Salze werden durch Alkalien und deren Carbonate zersetzt. — Durch Condensation von Nitrosodiphenylamin mit β-Phenylnaphtylamin wurde dann ferner das Phenyl-i-rosindulin, aus Nitrosophenol und β-Phenylnaphtylamin das i-Rosindon erhalten:



Phenyl-i-rosindulin i-Rosindon.

[1]) R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, II. Aufl., S. 227. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2752 (1896). — [3]) Ibid. 21, 1600 (1888).

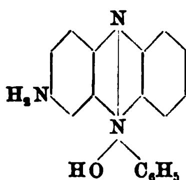
Von weiteren Derivaten sei nur noch das, dem Anilidoaposafranin — Benzolindulin — analoge

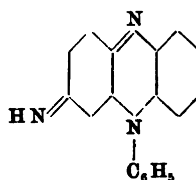


Anilido-i-rosindulin

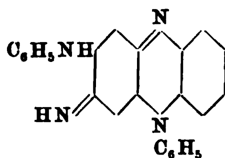
erwähnt, welches durch Erhitzen von salzsaurem i-Rosindulin mit Anilin und salzsaurem Anilin erhalten wird. Bei weiterer Einwirkung von Anilin scheint die Imidogruppe phenylirt und dadurch ein Anilidophenyl-i-rosindulin gebildet zu werden.

Durch die vorstehend besprochenen Arbeiten ist nun die Systematik der Azinfarbstoffe, wie man wohl annehmen darf, zum befriedigenden Abschlusse gebracht worden. Die Induline und Safranine erscheinen danach sämmtlich als Derivate des Monoamidophenazins oder Aposafranins bezw. seiner Homologen und Analogen. Als einfachstes Indulin der Benzolreihe ist das Aposafranin selbst zu betrachten, während die violetten und blauen Benzolinduline Anilidoaposafranine sind. Die Rosinduline stellen sich als die Aposafranine der Naphtophenazinreihe dar; bei ihnen sind aufser den eigentlichen Rosindulinen noch die Nebentypen der i- und ψ-Rosinduline zu unterscheiden:

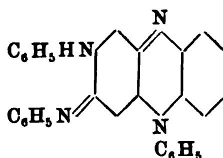




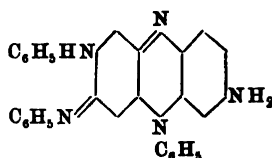
Aposafranin
o-chinoide Hydratform (?) p-chinoide Anhydridform



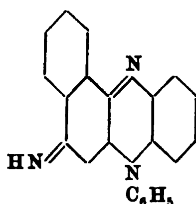
Anilidoaposafranin,
Benzolindulin



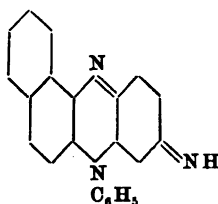
Phenylindulin



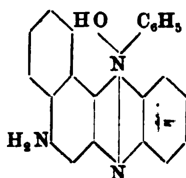
Amidophenylindulin
wasserlöslich,



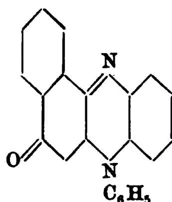
Rosindulin Anhydrid



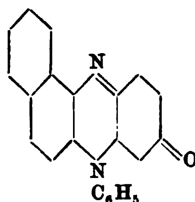
i-Rosindulin Anhydrid



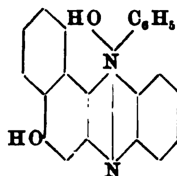
ψ-Rosindulin Hydrat[1])



Rosindon

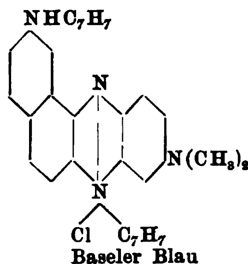


i-Rosindon

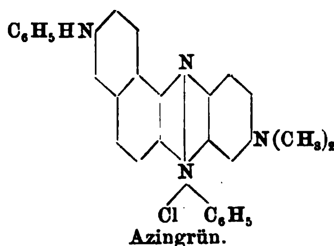


ψ-Rosindon[1]).

Von den Rosindulinen und i-Rosindulinen befindet sich eine ganze Anzahl seit geraumer Zeit im Handel. Die Sulfosäuren des Phenylrosindulins wurden schon vor mehreren Jahren als Azocarmin erwähnt[2]); auch die Sulfosäuren des Rosindons sind Handelsproducte unter der Bezeichnung Rosindulin G bezw. 2 G[3]). Dagegen gehören die aus Nitrosodimethylanilin und 2, 7-Ditolylnaphtylendiamin zu erhaltenden, als Baseler Blau resp. Azingrün bezeichneten basischen Farbstoffe zu den i-Rosindulinen:



Baseler Blau

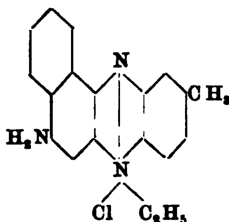


Azingrün.

Es reihen sich die am Azinstickstoff alkylirten Rosinduline an, als deren Vertreter hier nur der durch Verschmelzen von Azoderivaten des Monoäthyl-p-toluidins mit α-Naphtylaminchlorhydrat entstehende Indulinscharlach[4]) erwähnt sei:

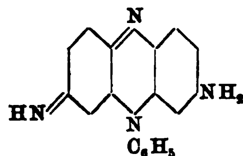
---

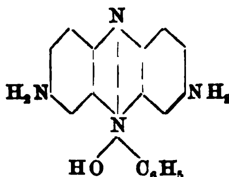
[1]) Hier ist der Uebergang in die Anhydridform ausgeschlossen (s. oben S. 464). — [2]) Jahrb. 2, 479 (1892). — [3]) G. Schultz, Tabellar. Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe, III. Aufl., 1897, S. 178. — [4]) G. Schultz, Tabellarische Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe, III. Aufl., S. 176 (1897).

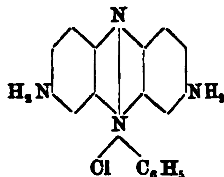


Indulinscharlach.

Die **Safranine** sind symmetrische Diamidophenazine oder Monoamidoaposafranine, ihr Prototyp ist das Phenosafranin; eigentlich ist auch das oben angeführte wasserlösliche Amïdophenylindulin zu den Safraninen zu rechnen. Die **Mauveïne** sind am Stickstoff phenylirte Safranine:

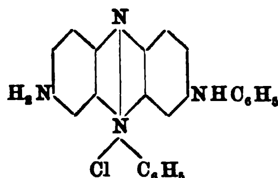




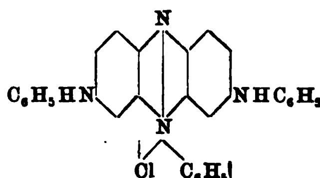


Phenosafraninbase,
p-chinoide Anhydridform — o-chinoide Hydratform

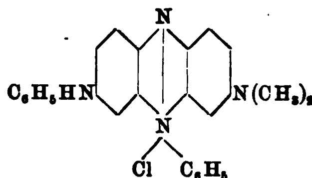
Phenosafraninchlorhydrat.



Phenomauveïn



Phenylmauveïn

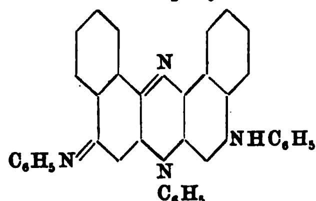


Indazin.

Methylenviolett, **Amethystviolett** etc. sind alkylirte Phenosafranine[1]; während das **Naphtylroth**, **Naphtylviolett**, **Naph-**

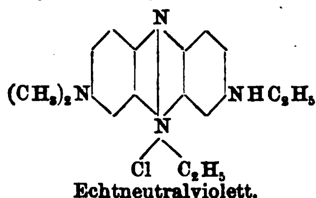
[1]) G. Schultz, Tabellarische Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe, III. Aufl., S. 182, 184 (1897).

tylblau und Magdalaroth[1]) sich als Safranine bezw. Mauveïne der Naphtalinreihe dem Systeme einordnen. Erwähnt sei hier noch, dafs eine Sulfosäure des Naphtylblau:



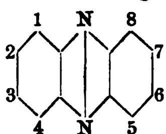
von Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. unter dem Namen Walkblau als Beizfarbstoff für chromirte Wolle in den Handel gebracht wird[2]).

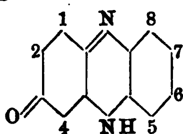
Als Beispiel eines am Azinstickstoff alkylirten Safranins sei hier das Echtneutralviolett von L. Cassella u. Co in Frankfurt a. M. erwähnt, welches durch Condensation von Nitrosodimethylanilin mit Diäthyl-m-phenylendiamin entsteht[3]):

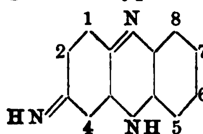


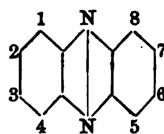
Echtneutralviolett.

Zur Nomenclatur dieser Verbindungen hat F. Kehrmann[4]) Vorschläge gemacht, welche sich an die früher eingeführte Bezeichnungsweise der Oxazin- und Thiazinkörper anschliefsen[5]). Zu Grunde gelegt werden die folgenden Typen:







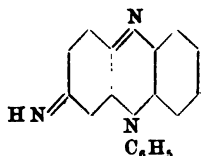


HO NR

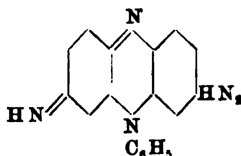
Phenazin — Phenazon — Phenazim — Phenazonium-hydroxyd.

Um die Anwendung dieser Typen zur Bezeichnung der Derivate zu erläutern, mögen folgende Beispiele genügen:

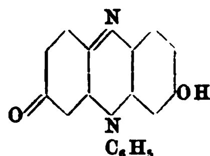
[1]) Jahrb. 3, 487 f. (1893). — [2]) G. Schultz, Tabellar. Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe, III. Aufl., S. 186 (1897). — [3]) Ibid., S. 180. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 290, 288 (1896); vergl. auch G. F. Jaubert, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 414 (1896). — [5]) Jahrb. 2, 467 (1892); vergl. auch R. Möhlau, Jahrb. 5, 478 (1895).



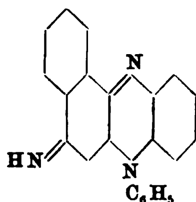
Aposafraninbase, Phenylphenazim



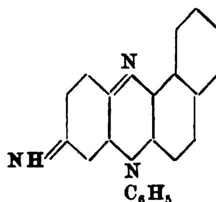
Anhydrid der Phenosafraninbase, 6-Aminophenylphenazim



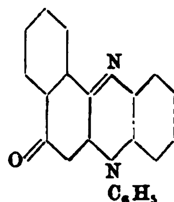
Safranol, 6-Oxyphenylphenazon



Rosindulinbase, Anhydrid, Phenylphenonaphtazim



i-Rosindulinbase, Anhydrid, Phenylnaphtophenazim



Rosindon, Phenylphenonaphtazon.

Die auf Farbstoffe dieser Gruppe ertheilten Patente sind meist nur weitere Ausarbeitungen früher patentirter Verfahren und können hier nur zum kleineren Theile berücksichtigt werden.

Um die als Azocarmin, Rosindulin G u. s. w. bezeichneten Sulfosäuren des Rosindulins und seiner Derivate zu erhalten, bereitet man im Allgemeinen zunächst die nicht sulfirten Verbindungen und führt diese dann nachträglich in die Sulfosäuren über.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[1]) schlug zur Darstellung sulfirter Rosinduline den entgegengesetzten Weg ein, indem sie α-Naphtylamin mit o-Amidodiphenylaminsulfosäuren bezw. deren Homologen condensirte.

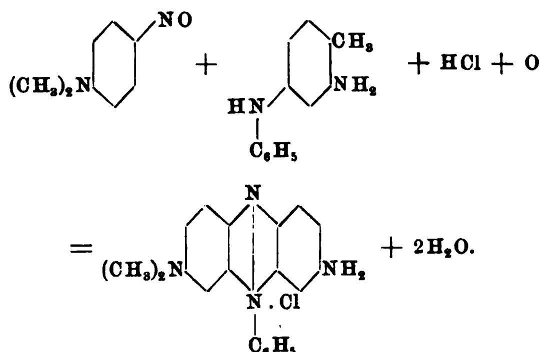
Das im vorigen Jahre besprochene Verfahren der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, nach welchem durch Condensation von Nitrosodialkylaminen mit substituirten 1, 3-Naphtylendiaminen rothe bis blaue Rosindulinfarbstoffe erhalten werden, hat im verflossenen Jahre mehrfache Erweiterungen erfahren[2]). Davon sei hier nur hervorgehoben, dafs man durch Anwendung solcher Nitroso- oder Azokörper, welche lackbildende Gruppen enthalten, zu beizenziehenden Rosindulinen gelangt. Beispielsweise färbt das Product aus Diphenyl-1, 3-naphtylendiaminsulfosäure und Benzolazo-1, 8-dioxynaphtalin chromgebeizte Wolle in alkali- und säureechten blauen Tönen.

---

[1]) D. R.-P. 86943 v. 2. Aug. 1895; 87207 v. 20. Dec. 1895. — [2]) D. R.-P. 86222 v. 3. Oct. 1893; 86223 v. 17. Dec. 1893; 86224 v. 27. Febr. 1894; 87671 v. 13. Febr. 1895.

Auf dem Gebiete der Safranine erzielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) durch Anwendung von Monoalkyl-o-toluidin statt des Anilins oder Dialkylanilins in dem gebräuchlichen Safraninverfahren „überraschende Effecte“. Einzelne dieser Producte, insbesondere diejenigen, welche den Monoalkyl-o-toluidinrest zweimal enthalten, werden hinsichtlich der Klarheit und des Feuers ihrer Färbungen den Rhodaminen an die Seite gestellt. — Dieselben Farbstoffe können auch durch Alkylirung der einen oder mehrere o-Toluidinreste enthaltenen Safranine dargestellt werden[2]).

Unter dem Namen Rhoduline haben die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld eine Reihe unsymmetrisch alkylirter Safranine in den Handel gebracht, welche durch Einwirkung von Nitrosodialkylaminen auf monosubstituirte m-Toluylendiamine erhalten werden[3]), z. B.:

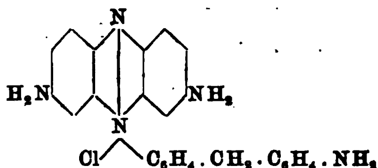


Sie zeichnen sich vor dem gewöhnlichen Safranin durch klarere Töne aus und sind einer sehr mannigfaltigen Anwendung, namentlich im Kattundrucke fähig. — Die bisher erschienenen Marken sind Rhodulinroth G und B und Rhodulinviolett.

Eigenthümliche, als Safrosaniline bezeichnete Farbstoffe erhielten die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[4]) durch gemeinsame Oxydation von 1 Mol. Indamin — bezw. des zur Indaminbildung erforderlichen Gemenges von 1 Mol. eines aromatischen p-Diamins und eines Amins mit unbesetzter p-Stelle — und 1 Mol. Diamidodiphenylmethan oder dessen Homologen in salzsaurer wässeriger Lösung. Es dürfte ihnen beispielsweise die Formel

---

[1]) D. R.-P. 88954 v. 27. Jan. 1895. — [2]) D. R.-P. 87175 v. 9. April 1895. — [3]) H. Erdmann, Chem. Ind. 19, 550. — [4]) D. R.-P. 89001 v. 17. Dec. 1895.



zukommen. Es sind rothe bis violette basische Farbstoffe, welche mit den eigentlichen Safraninen Aehnlichkeit haben, diese aber an Seifen- und Sodaechtheit weit übertreffen. Zugleich besitzen sie eine bemerkenswerthe Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser.

Eine gewisse Aehnlichkeit mit dem vorstehenden hat ein anderes Patent derselben Firma[1]), nach welchem violette bis blaue basische Farbstoffe durch Erhitzen von alkylirten Safraninen mit Diaminen in indifferenten Lösungsmitteln unter Druck erhalten werden. Als geeignete Diamine werden, neben m- und p-Phenylendiamin, auch Diamidodiphenylmethan und seine Homologen genannt.

Auf die Darstellung am Azinstickstoff alkylirter Safranine haben die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. zu ihrem ersten Patente zahlreiche Zusatzpatente genommen[2]), welche zeigen, dafs die zur Bildung dieser Körper führenden Reactionen einer bedeutenden Ausdehnung fähig sind.

Endlich sind noch zwei Patente zu erwähnen, welche sich auf die Darstellung von Safraninazofarbstoffen beziehen. Wie schon früher berichtet[3]), vereinigen sich die diazotirten Safranine mit den üblichen Azocomponenten; vor Allem mit β-Naphtol wird ein von der Bad. Anilin- und Sodafabrik als Indoinblau in den Handel gebrachter basischer Farbstoff erhalten, welcher wegen seiner bedeutenden Tiefe und Echtheit besonders im Kattundruck ausgedehnte Anwendungen findet. Bei der üblichen Kuppelung in alkalischer Lösung entstehen zunächst wasserunlösliche Verbindungen, welche nach dem ursprünglichen Verfahren durch Behandeln mit Säuren wasserlöslich gemacht werden. Die Bad. Anilin- und Sodafabrik[4]) theilt nun mit, dafs auch durch blofses Auswaschen mit Wasser genügende Löslichkeit erzielt wird, während L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[5]) denselben Zweck

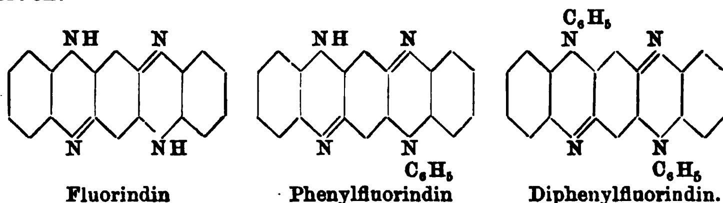
---

[1]) D. R.-P. 86971 v. 19. Sept. 1895. — [2]) D. R.-P. 69188 v. 15. Aug. 1891 (Jahrb. 3, 480); 80758 v. 6. Sept. 1894; 85231 v. 2. Nov. 1892; 85232 v. 21. Dec. 1892; 87560 v. 5. Mai 1895; 89759 v. 15. Sept. 1895. — [3]) Jahrb. 2, 473 (1892). Auf der bayerischen Landesausstellung vom Jahre 1896 in Nürnberg hatte die Badische Anilin- und Sodafabrik eine reichhaltige Sammlung mit Indoinblau bedruckter Kattune zur Anschauung gebracht, worüber schon in der allgemeinen Einleitung zu diesem Kapitel berichtet wurde. — [4]) D. R.-P. 85690 v. 30. Juni 1894. — [5]) D. R.-P. 85932 v. 12. Febr. 1895.

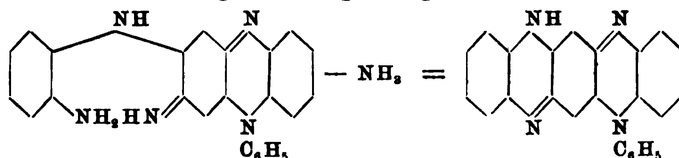
dadurch erreichen, dafs sie die Kuppelung, statt in alkalischer Lösung, in Gegenwart freier organischer Säuren, insbesondere von Essigsäure oder auch von Kohlensäure ausführen. Worauf der Uebergang in die wasserlösliche Form beruht, mufs vorläufig dahingestellt bleiben.

Ueber eine Reihe, dem Indoin ähnlicher Farbstoffe, welche von Kalle u. Co. vor einiger Zeit als „Diazinfarbstoffe" eingeführt wurden, berichtete H. Erdmann [1]).

Auch über die Fluorindine [2]) wurden im verflossenen Jahre mehrere Arbeiten publicirt. Zunächst ist hinsichtlich der Nomenclatur zu bemerken, dafs die im letztjährigen Berichte hervorgehobenen Uebelstände wohl nur zu heben sind, wenn der einfachste Vertreter der Gruppe selbst den Namen Fluorindin erhält, und die am Stickstoff substituirten Derivate entsprechend bezeichnet werden:



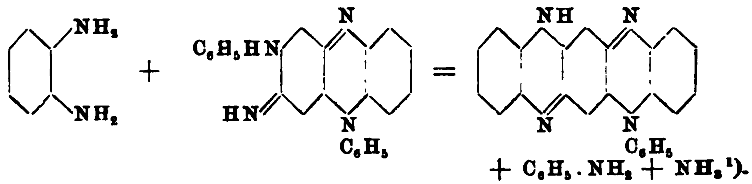
Die durch die vorstehenden Formeln ausgedrückte Constitution der Fluorindine hat im Berichtsjahre mehrfache Bestätigung gefunden. Dahin gehört zunächst eine von O. Fischer und E. Hepp ausgeführte Synthese des Phenylfluorindins durch Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Aposafranin [3]). Die Umsetzung erfolgt zunächst in demselben Sinne, wie die entsprechende mit p-Phenylendiamin (siehe S. 461, f.). Das dadurch entstehende amidirte Indulin spaltet aber in diesem Falle sofort Ammoniak ab, worauf die zweite Ringschliefsung erfolgt:



Derselbe Körper ist noch durch mehrere andere Reactionen erhalten worden. So durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Anilidoaposafranin [4]):

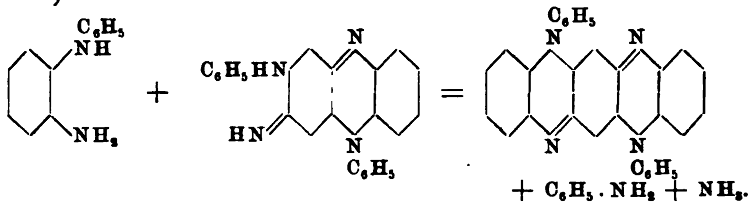
---

[1]) Chem. Ind. 19, 549. — [2]) Jahrb. 4, 545 ff. (1894); 5, 488 ff. (1895). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 367 (1896). — [4]) F. Kehrmann und H. Bürgin, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1246 (1896); O. Fischer und E. Hepp, ibid. 1607.

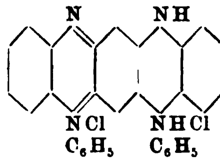


Ferner aus o-Phenylendiamin und 2-Oxyaposafranon (2-Oxyphenylphenazon).

Das Diphenylfluorindin entsteht, ganz analog dem einfach phenylirten Körper, aus Anilidoaposafranin und Phenyl-o-phenylendiamin [2]):



Ferner wurde eine Reihe den Fluorindinen nahestehender Körper dargestellt bezw. näher studirt. So einige Derivate des im vorigen Jahre besprochenen Triphendioxazins [3]), auf welche hier nur verwiesen werden kann [4]). F. Kehrmann und H. Bürgin [5]) verschmolzen die Chlorhydrate des Anilidoaposafranins und des o-Amidodiphenylamins in Gegenwart von Benzoësäure und erhielten ein Azoniumchlorid, welches mit dem Diphenylfluorindinchlorhydrat isomer ist, und welchem sie die Formel

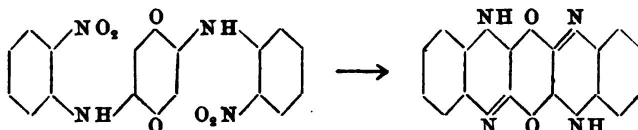


ertheilen. Dasselbe ist von seinem Isomeren sehr verschieden; es löst sich in Wasser ohne Hydrolyse mit schön blauer Farbe, aber ohne Fluorescenz.

---

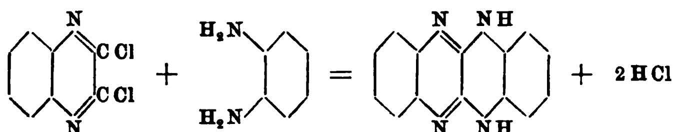
[1]) F. Kehrmann und H. Bürgin, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1607 (1896). — [2]) O. Fischer und E. Hepp, ibid. 28, 293 (1895); 29, 1607 (1896). Die im vorjährigen Berichte (Jahrb. 5, 489) erwähnte Synthese aus o-Phenylendiamin und Anilidoaposafranin ist — im Sinne der obigen Gleichungen — dahin zu berichtigen, dafs bei dieser Umsetzung nicht Di-, sondern Monophenylfluorindin entsteht. — [3]) Jahrb. 5, 490 (1895). — [4]) F. Kehrmann und H. Bürgin, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2076 (1896). — [5]) Ibid. 29, 1820 (1896).

Weiter ist hier ein blauer Farbstoff zu erwähnen, welchen J. Leicester[1]) aus Chinon erhielt. Durch Erhitzen mit o-Nitranilin in Essigsäurelösung führte er dasselbe in das Dinitrodianilidochinon über, welches dann durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium den Farbstoff liefert. Vermuthlich in folgendem Sinne:

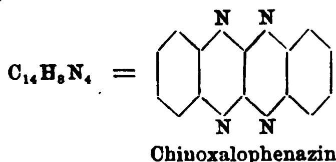


Der vom Verf. als Istarin bezeichnete Körper wäre nach dieser Formulirung ein Fluorindinchinon; er giebt auf Seide und Wolle echte blaue Färbungen; seine Lösungen zeigen auf Zusatz von Schwefelsäure die rothe Fluorescenz der Fluorindine.

O. Hinsberg und J. Pollak[2]) führten das aus o-Phenylendiamin und Oxalsäure entstehende Dioxychinoxalin durch Phosphorpentachlorid in Dichlorchinoxalin, und letzteres durch Condensation mit o-Phenylendiamin in eine als Fluoflavin bezeichnete gelbe Verbindung über, deren Eisessiglösung eine starke, gelbgrüne Fluorescenz besitzt. Nebenbei bildet sich ein wenig Fluorindin. Das Fluoflavin kann in geringerer Ausbeute auch aus dem Dioxychinoxalin selbst durch Zusammenschmelzen mit o-Phenylendiamin erhalten werden. Seine Bildung aus dem Chlorid erfolgt im Sinne der Gleichung:



Durch Oxydation geht es in



Chinoxalophenazin

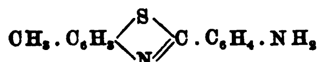
über. Dasselbe bildet rothbraune Blättchen oder Nadeln, welche über 370° schmelzen und durch Hydrirung sehr leicht wieder Fluoflavin geben.

---

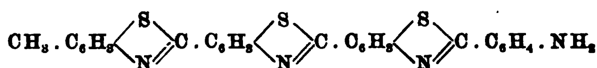
[1]) Chem. News 74, 236 (1896); Chem. Centralbl. 1, 62 (1897). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 784 (1896).

Thiazolfarbstoffe.

W. Vaubel[1]) hat im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Einwirkung nascirenden Broms auf aromatische Amine auch das Verhalten der Thiazolkörper geprüft. Dehydrothiotoluidin:

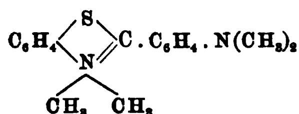


nimmt, wie zu erwarten, zwei Atome Brom auf, welche offenbar in den die NH_2-Gruppe enthaltenden Kern treten; die Primulinbase



verhält sich aber unerwarteter Weise gegen die Bromlauge indifferent.

Entsprechend dem bekannten Thioflavin aus Dehydrothiotoluidin werden nach einem Patente von A. G. Green und R. J. Clayton in Manchester die Alkylderivate des Dehydrothioanilins (vergl. den Abschnitt „Zwischenproducte der Theerfarbenindustrie“, S. 414) durch Alkyliren dieser Base erhalten. Der Körper



ist ein grünstichig-gelber Farbstoff; mit Benzylchlorid entsteht ein entsprechendes Product.

Gelbe, braune und gelblichbraune Farbstoffe, welche pflanzliche Faserstoffe ohne Beize gelblich färben, entstehen nach A. F. Poirrier in Paris[2]) durch Einwirkung von Schwefel auf m-Diamine bei 200 bis 250°. Die Constitution dieser Körper ist einstweilen unbekannt.

Von Thiazolazofarbstoffen ist Folgendes zu berichten. Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[3]) combinirten Dehydrothiotoluidin oder analoge Thiobasen, bezw. deren Sulfosäuren mit den Sulfosäuren des 2-Amido-5-naphtols, und die erhaltenen Producte nach weiterem Diazotiren mit Resorcin, wodurch rothe bis rothviolette substantive Baumwollfarbstoffe entstehen, denen Echtheit gegen Alkalien und vorzugsweise gegen Licht nachgerühmt wird. Wenn man das aus der Diazoverbindung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 53, 548. — [2]) Amer. P. 561 277 v. 2. Juni 1896. — [3]) D. R.-P. 88 846 v. 11. März 1894.

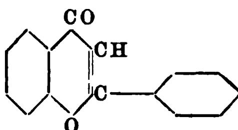
der Dehydrothiotoluidinsulfosäure durch Kuppeln mit 1-Naphtylamin-6-sulfosäure entstehende Amidoazoproduct weiter diazotirt, mit Phenol combinirt, und schliefslich den so entstandenen Farbstoff alkylirt, so erhält man nach einem weiteren Patente derselben Firma[1]) rothbraune Baumwollfarbstoffe von gleichfalls sehr werthvollen Eigenschaften. Nach der Patentbeschreibung mufs man annehmen, dafs das Phenolhydroxyl alkylirt wird (?).

Ferner brachte die Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. einige neue Thiazolazofarbstoffe als Directscharlach B, R u. s. w. in den Handel. H. Erdmann[2]) vermuthet in der Marke B die Combination aus einer diazotirten Dehydrothiotoluidinsulfosäure mit 1,4-Naphtolsulfosäure.

Endlich sei auch an dieser Stelle auf die schon mehrfach citirte Abhandlung von L. Paul[3]) verwiesen, in welcher u. A. auch die Technik der Thiazolfarbstoffe eingehend besprochen und zum Theil durch Abbildung der verwendeten Apparate erläutert ist.

Oxyketonfarbstoffe.

Seit einigen Jahren haben die Derivate des bis vor Kurzem noch hypothetischen Flavons[4])



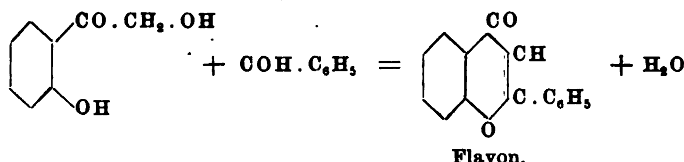
ein lebhaftes Interesse erregt, ganz besonders, weil eine Anzahl natürlicher gelber Farbstoffe, wie Chrysin, Quercetin, Fisetin, mit Wahrscheinlichkeit als Flavonderivate aufzufassen sind[5]). Den bisherigen analytischen Untersuchungen gegenüber hat nun P. Friedlaender gemeinsam mit H. Rüdt und R. Löwy interessante Synthesen ausgeführt[6]). Sie haben gefunden, dafs die Ketonalkohole, $X.CO.CH_2.OH$, sich mit Aldehyden condensiren, und zwar in verdünnten wässerigen Lösungen schon in der Kälte, so dafs vielleicht manche Synthesen im Pflanzenkörper in ähnlicher Weise vor sich gehen könnten. Aus o-Oxyacetophenonalkoholen und Benzaldehyden scheinen so Flavonderivate zu entstehen. An Stelle der genannten, kaum noch untersuchten Ketonalkohole lassen sich

---

[1]) D. R.-P. 86420 v. 27. Oct. 1893. — [2]) Chem. Ind. 19, 525. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 679. — [4]) Ueber die neuerlichst erfolgte Darstellung des Flavons ist im nächsten Jahre zu berichten. — [5]) Jahrb. 3, 492 (1893); 5, 500 (1895). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 878, 1751, 2430 (1896); L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M., D. R.-P. 89602 v. 21. Jan. 1896.

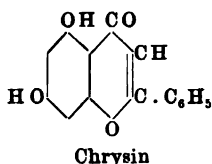
die sehr leicht aus ihnen entstehenden inneren Anhydride oder auch die entsprechenden o-Oxyhalogenacetophenone verwenden.

Die entstehenden Substanzen sind in Wasser schwer löslich, gelb gefärbt und, sofern sie zwei Hydroxylgruppen in der o-Stellung enthalten, kräftige Beizenfarbstoffe. Letzteres ist der Fall bei den Condensationsproducten aus Gallacetophenonalkohol und beliebigen Aldehyden einerseits, aus Protocatechualdehyd und verschiedenen o-Oxyacetophenonalkoholen andererseits. Für den Verlauf der Reaction wird folgendes allgemeine Schema aufgestellt:

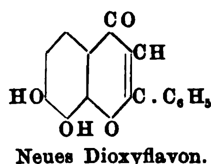


Flavon.

Benzaldehyd und Gallochloracetophenon, $C_6H_2(OH)_3.CO.CH_2Cl$ führen so zu einer mit Chrysin isomeren, als Dioxyflavon aufgefafsten Verbindung, welche sich von ersterem nur durch die Stellung der Hydroxylgruppen unterscheiden würde:

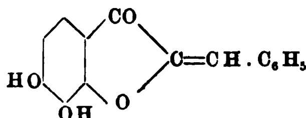


Chrysin



Neues Dioxyflavon.

Dem entsprechen auch die Eigenschaften des neuen Körpers, welcher ein gelber Farbstoff ist und Beizen kräftig anfärbt; dem Chrysin geht die letztere Fähigkeit ab. — Trotzdem wird für das Condensationsproduct aus Gallochloracetophenon und Benzaldehyd noch eine zweite Formel discutirt, welche an Stelle des Pyronringes einen Fünfring enthalten würde:

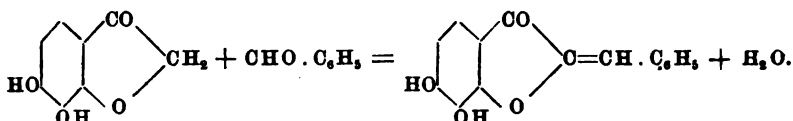


und welche den Körper mit Indol, Cumaron und Indoxyl in Parallele stellen würde. Schliefslich wird aber der Auffassung als Dioxyflavon der Vorzug gegeben.

L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki[1]) suchten dagegen die Fünfringformel zu vertheidigen und bezeichnen den Körper

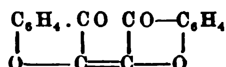
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1886 (1896); vgl. auch St. v. Kostanecki und M. Schneider, ibid. 1891.

als **Benzolanhydroglycogallol**. Von ihren Argumenten sei hier nur auf die Synthese der Verbindung aus Anhydroglycogallol und Benzaldehyd verwiesen, welche folgendermaſsen formulirt sind:



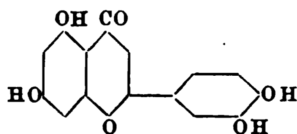
Dem gegenüber hält **Friedlaender** an der Flavonformel fest und stellt weitere Versuche zur Stütze seiner Anschauung in Aussicht. Auſserdem wurde eine ganze Reihe von Condensationsproducten aus Chlorgallacetophenon mit verschiedenen Aldehyden und Oxyaldehyden beschrieben.

Von Interesse ist noch die Erörterung der Frage nach der Existenzfähigkeit und den Eigenschaften eines Indigos, welcher an Stelle der Imidgruppen Sauerstoff enthielt [1]):



Bisher ist ein solcher Körper aber nur Gegenstand der Hypothese.

Ein directes Flavonderivat scheint nach Untersuchungen von A. G. **Perkin** [2]) und von J. **Herzig** [3]) das **Luteolin**, der gelbe Farbstoff des **Wau** (Reseda luteola) zu sein. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_6$; es enthält vier Hydroxylgruppen, in der Alkalischmelze entsteht Protocatechusäure und Phloroglucin. **Perkin** hält die folgende Formel eines Tetraoxyflavons für wahrscheinlich:

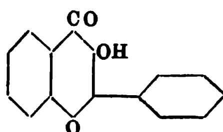


wonach das Luteolin auch als ein Dioxychrysin erscheint (s. o. die Chrysinformel).

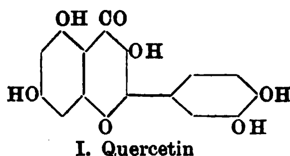
Während Chrysin und Luteolin sich demnach vom Flavon selbst ableiten, sind **Quercetin**, **Fisetin** etc., wie schon früher erwähnt [4]), Derivate des **Flavonols**, d. h. eines im Pyronkern hydroxylirten Flavons:

---

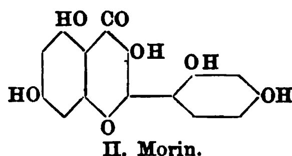
[1]) **Friedländer**, l. c., S. 1755. — [2]) Journ. Chem. Soc. London **69**, p. 206; Chem. News **73**, 105, 252. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1013 (1896); Monatsh. f. Chemie **17**, 421. — [4]) Jahrb. **5**, 500 (1895).



Dem Quercetin wurde schon früher die Formel I zugeschrieben. H. Bablich und A. G. Perkin [1]) ertheilen nun dem im Gelbholze neben Maklurin vorkommenden Morin die Formel II:



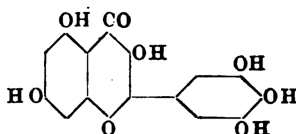
I. Quercetin



II. Morin.

Beide enthalten fünf Hydroxylgruppen und verbinden sich mit Mineralsäuren (s. w. u.). Mit Alkali geschmolzen, zerfällt Quercetin in Phloroglucin und Protocatechusäure, Morin in Phloroglucin und β-Resorcylsäure.

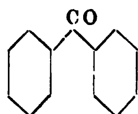
Ein Hexaoxyflavon (oder Pentaoxyflavonol) scheint in der Rinde von Myrica nagi vorzukommen; dies ist eine am Südrande des Himalaya wachsende Pflanze, welche in Indien als Farbstoff, Gerbstoff und Arzneimittel verwendet wird. Ihr Färbevermögen ist dem von Gelbholz und Quercitronrinde ähnlich. A. G. Perkin und J. J. Hummel [2]) isolirten daraus neben Gerbstoff, den als Myricetin bezeichneten Farbstoff, für welchen die Formel $C_{15}H_{10}O_8$ ermittelt wurde. Wolle, welche mit Chrom, Aluminium oder Zinn gebeizt ist, färbt der Körper rothbraun, braunorange bezw. hellrothorange. Er enthält sechs Hydroxylgruppen und wird durch Alkalischmelze in Gallussäure und Phloroglucin gespalten. Daraufhin wird ihm die Formel



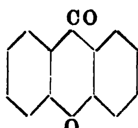
ertheilt. — Das Myricetin scheint auch im sicilianischen Sumach vorzukommen [3]). Ferner wurde noch Quercetin in der äufseren Haut der Zwiebeln [4]) und in der Blüthe des Goldlacks [5]) aufgefunden, während das Holz von Quebracho colorado Fisetin — Trioxyflavonol [6]) — zu enthalten scheint [7]).

[1]) Chem. News 73, 253. — [2]) Journ. Chem. Soc. London 69, 1287. — [3]) A. G. Perkin und G. Y. Allen, ibid. 69, 1299. — [4]) A. G. Perkin und J. J. Hummel, ibid. 69, 1295. — [5]) Dieselben, Chem.-Ztg. 20, 972. — [6]) Jahrb. 5, 500 f. (1895). — [7]) Chem. News 74, 120.

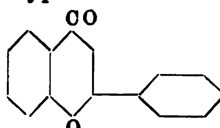
Nach den Untersuchungen der letzten zwei Jahre sind demnach die meisten der natürlichen gelben Pflanzenfarbstoffe, deren Constitution so lange dunkel war, mit ziemlicher Sicherheit aufgeklärt worden. Sie sind alle auf die drei Typen



Benzophenon



Xanthon



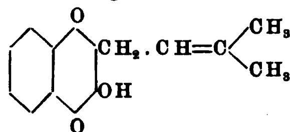
Flavon

zu beziehen[1]). Das Maklurin ist ein Pentaoxybenzophenon[2]); Euxanthon und Gentiseïn[3]) sind Di- bezw. Trioxyxanthone; Chrysin, Luteolin, Fisetin, Quercetin und Myricetin wären dagegen Flavon- bezw. Flavonolderivate.

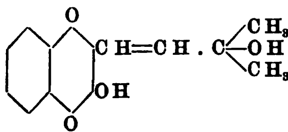
In Rücksicht auf diese Systematik hat A. G. Perkin die Säureverbindungen dieser Körper untersucht[4]). Es ist schon lange bekannt, dafs manche natürliche gelbe Farbstoffe mit Mineralsäuren wohl charakterisirte Molekularadditionen eingehen[5]). Die Keton- und Xanthonfarbstoffe bilden nun, soweit sich bisher feststellen liefs, solche Verbindungen nicht, wohl aber thun es die Körper der Quercetingruppe[6]), so dafs Verf. glaubt, die letzteren durch diese Reaction von anderen natürlichen Farbstoffen unterscheiden zu können.

C. L. Jackson u. G. Oenslager[7]) haben Salze und α-Derivate des Phenochinons dargestellt und erblicken in deren Zusammensetzung eine Bestätigung ihrer im vorigen Jahre für diesen Körper aufgestellten Constitutionsformel[8]).

Das Lapachol und Lomatiol, über welche schon im vorigen Jahre berichtet wurde[9]), sind neuerdings von S. C. Hooker[10]) eingehend untersucht worden. Er gelangte zu den folgenden, von den früher angenommenen etwas abweichenden Formeln:



Lapachol



Lomatiol

Bezüglich der Begründung dieser Formeln, sowie der zahlreichen vom Verf. beschriebenen Derivate des Lapachols mufs auf

---

1) Vgl. v. Kostanecki, Chem.-Ztg. 20, 784. — 2) Jahrb. 5, 499 (1895). — 3) Ibid. 3, 497 (1893); 4, 552 (1894); 5, 502 (1895). — 4) Journ. Chem. Soc. London 69, 1439. — 5) Solche kommen freilich auch bei Körpern anderer Classen vor, z. B bei Hämateïn, Brasileïn, Orcinphtaleïn etc. — 6) Eine Ausnahme macht aber das Chrysin. — 7) Amer. Chem. Journ. 18, 1. — 8) Jahrb. 5, 502 (1895). — 9) Ibid. 504. — 10) Journ. Chem. Soc. London 69, 1355, 1381.

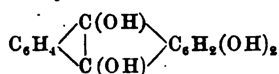
die Orginalarbeit oder auf die ziemlich ausführlichen Referate [1]) verwiesen werden.

Auf dem Anthrachinongebiete ist zunächst eine interessante Mittheilung von C. Liebermann und S. Friedlaender [2]), „Zur Geschichte der natürlichen Krappfarbstoffe", zu erwähnen. Die Genannten untersuchten die Ausfärbungen, welche Runge einer 1835 veröffentlichten Monographie des Krapps und der Krappfarbstoffe beigegeben hat. Runge isolirte aus dem Krapp zwei von ihm als Krapproth und Krapppurpur bezeichnete Producte, deren erstes nach den angegebenen Eigenschaften dem heutigen Alizarin, letzteres dem Purpurin entsprechen muſs. Die Untersuchung der mit diesen Präparaten hergestellten Ausfärbungen ergab nun, daſs Runge die Trennung der beiden Farbstoffe in den meisten Fällen nicht geglückt ist. Meist wurden auf den Proben Mischungen von Alizarin und Purpurin nachgewiesen. Mehrere Proben enthielten fast reines Purpurin, auffallenderweise waren aber diese von Runge als Krapproth bezeichnet. Auch nur annähernd reines Alizarin kam auf keiner Probe vor; dagegen erwies sich gerade eine als Krapppurpur bezeichnete Probe hervorragend alizarinreich. — Die Discussion dieser Befunde, sowie ihre Vergleichung mit den sehr alizarinreichen Proben des Persoz'schen Werkes „Impression des tissus" (1845) und der entsprechenden Muster aus Schützenberger-Schröder's „Farbstoffe" (1868) führt die Verfasser zu dem Schlusse, daſs vermuthlich die mit Runge in Beziehung stehenden Färber die purpurin-reicheren Krappe höher schätzten, oder verhältniſsmäſsig billiger erlangten, während umgekehrt vielleicht die französischen (elsasser) Fabriken die alizarinreichen Sorten bevorzugten und deshalb diese Waare selbst im Lande behielten. Wegen der bei der Untersuchung angewendeten Methode vergleiche das Original.

Die Barth'sche Synthese von Oxyanthrachinonen aus m-Oxybenzoësäure oder deren Derivaten hat eine technische Anwendung bisher wohl nur gefunden bei der Darstellung des Anthragallols (Anthracenbraun) und des Rufigallols. Nach einem Patente von Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. [3]) soll sie auch auf die beiden m-Oxytoluylsäuren $C_6H_3.OH.CH_3.COOH$ 1 : 2 : 3 und 1 : 4 : 5 angewandt werden; beide sollen bei der Condensation unter einander, oder mit anderen Derivaten der m-Oxybenzoësäure stets nur einheitliche Methyloxyanthrachinone geben. Wird mit Schwefelsäure condensirt, so bilden sich bei längerem Erhitzen leicht Sulfosäuren. — Beizenfarbstoffe können wohl nur bei der Condensation mit Gallussäure oder dergleichen entstehen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 855, 858; Chem. Centralbl. 1896, II, 785, 786. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2851 (1896). — [3]) D. R.-P. 87620 v. 14. Dec. 1894.

Wie die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) gefunden haben, geben Oxyanthrachinone, welche Hydroxylgruppen in Purpurinstellung (1 : 2 : 4) enthalten, leicht Leukoverbindungen von Oxyanthrachinonen, welche die Hydroxylgruppen in Chinizarinstellung (1 : 4) enthalten, wenn man sie in neutraler, schwach alkalischer oder saurer Lösung mit Reductionsmitteln behandelt[2]). Sehr glatt verläuft die Reduction des Purpurins durch Zinkstaub in Eisessiglösung. Hierbei entstehen nach einander zwei verschiedene Leukoverbindungen; die kohlenstoffärmere von beiden scheint mit dem von C. Liebermann[3]) beschriebenen Chinizarinhydrür



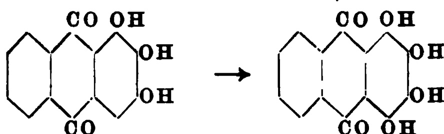
identisch zu sein.

Die Einwirkung von Persulfaten auf Oxyanthrachinon und seine Oxyderivate, welche in den zahlreichen Patenten zur Darstellung höher hydroxylirter Oxyanthrachinone mehrfach erwähnt wird, ist von L. Wacker[4]) eingehender studirt worden. Wie bei den übrigen Hydroxylirungsverfahren in der Anthrachinonreihe, treten auch bei der Anwendung von Persulfat in concentrirt schwefelsaurer Lösung die Schwefelsäureäther der betreffenden Oxyanthrachinone als Zwischenproducte auf. Die Methode scheint aber allgemeiner Anwendung und bedeutender Variation fähig zu sein. So konnte Anthrachinon je nach den Umständen zu Mono- oder Penta- (bezw. Hexa-) Oxyanthrachinon oxydirt werden. Es wird beschrieben die Darstellung von Monooxyanthrachinon, Alizarin, Chinizarin, Purpurin, „Oxyanthrapurpurin", „Oxyflavopurpurin", Cyaninen u. s. f.

Die Farbenfariken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[5]) haben andererseits gefunden, dafs bei der Darstellung der Alizarincyanine aus niedriger hydroxylirten Anthrachinonderivaten Braunstein oder Arsensäure zweckmäfsig durch Ueberchlorsäure ersetzt werden können. Dieselbe Firma[6]) hat ferner durch die Oxydation in Schwefelsäure Anthragallol und Rufigallol höher hydroxylirt. Aus Anthragallol entsteht so das 1, 2, 3, 4-Tetraoxyanthrachinon:

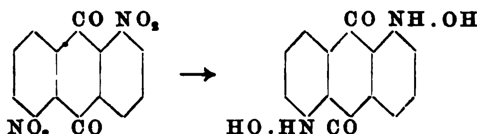
---

[1]) D. R.-P. 89027 v. 13. October 1895; vergl. übrigens E. Schunck und L. Marchlewski, Jahrb. 5, 506 (1895). — [2]) E. Schunck u. H. Römer fanden schon 1877 (Ber. d. d. chem. Ges. 10, 554), dafs Purpurin durch Erhitzen auf 300° in Chinizarin übergeführt wird; andererseits wird es nach A. Rosenstiehl (Ber. d. d. chem. Ges. 10, 2166) durch Kochen seiner alkalischen Lösung mit Phosphor zu Purpuroxanthin (2, 4-Dioxyanthrachinon) reducirt. — [3]) Liebig's Ann. 212, 14. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 54, 88. — [5]) D. R.-P. 86969 v. 21. Juli 1895. — [6]) D. R.-P. 86968 v. 7. Juli 1895.



Dieselbe Verbindung kann auch aus Amidopurpurin durch Austausch von NH_2 gegen OH erhalten werden. Nach der obigen, ihr in der Patentschrift ertheilten Formel enthält sie zweimal die Alizarinstellung der Hydroxylgruppen in einem Benzolkern, wonach sie die färbenden Eigenschaften des Alizarins in verstärktem Maſse haben sollte. In der That färbt sie auch thonerdegebeizte Baumwolle bordeauxroth.

R. E. Schmidt und L. Gattermann[1]) machten bemerkenswerthe Mittheilungen über Hydroxylaminderivate des Anthrachinons[2]). Wie bereits früher beobachtet worden, treten bei der Reduction von Nitroanthrachinonen zu den entsprechenden Amidoverbindungen mittelst alkalischer Reductionsmittel in Alkali mit grüner bis blauer Farbe lösliche Zwischenproducte auf. Die nähere Untersuchung lieſs dieselben als Hydroxylaminkörper erkennen. So wurde aus dem 1, 5-Dinitroanthrachinon mittelst Zinnchlorür und Natronlauge das entsprechende 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon erhalten:



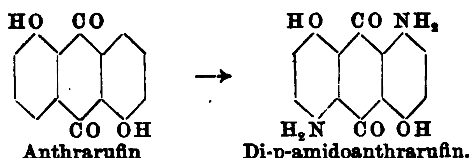
Dasselbe wurde durch Lösen in heissem Pyridin und Zusatz von wenig Methylalkohol in dunkelbraunrothen Nadeln mit grünem Metallschimmer erhalten; in wässeriger Natronlauge löst es sich mit rein blauer Farbe. Durch weitere Reduction geht es in 1,5-Diamidoanthrachinon über; concentrirte Schwefelsäure lagert es, analog den einfachen aromatischen Hydroxylaminen, zu Amidooxyanthrachinonen um[3]). Bei letzterer Reaction bilden sich zwei isomere, als α und β unterschiedene Verbindungen $C_{14}H_4O_2(OH)_2(NH_2)_2$; daneben in untergeordneter Menge ein dritter Körper γ.

Dieselben Körper α, β und γ entstehen neben einer schwefelhaltigen Verbindung bei der Einwirkung von Schwefelsesquioxyd (oder einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure)

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2934 (1896). — [2]) Vergl. Jahrb. 5, 511 (1895). — [3]) Auf Nebenreactionen, welche dabei unter Umständen eintreten, kann hier nicht eingegangen werden.

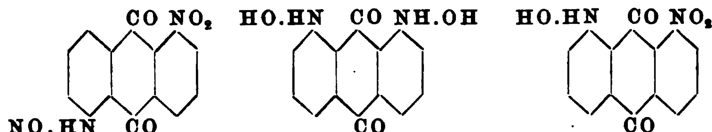
auf 1, 5-Dinitroanthrachinon. Der Körper α konnte auch aus Anthrarufin durch Nitriren und Amidiren erhalten werden, wonach er als Di-p-amidoanthrarufin zu bezeichnen ist:



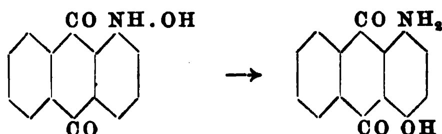
Anthrarufin Di-p-amidoanthrarufin.

Seine Bildung aus 1, 5-Dihydroxylaminanthrachinon entspricht genau der Umlagerung von β-Phenylhydroxylamin zu p-Amidophenol.

Ferner wurden noch die folgenden Verbindungen beschrieben:



Sodann 1-Monohydroxylaminanthrachinon, erhalten durch Reduction von 1-Mononitroanthrachinon; durch concentrirte Schwefelsäure wird es zu dem isomeren 1-Oxy-4-amidoanthrachinon umgelagert:



Letzteres wird auch durch Erhitzen von Chinizarin mit Ammoniak erhalten, wodurch seine obige Formel bewiesen ist.

In naher Beziehung zu der vorstehenden Arbeit steht ein Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]), nach welchem durch Behandlung von Dinitroanthrachinon mit geeigneten Reductionsmitteln, wie Zinnchlorür in alkalischer oder saurer Lösung und dergleichen, partielle Reductionsproducte entstehen, welche durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in wasserlösliche blaue Beizenfarbstoffe übergeführt werden. — Ferner sei hier auf zwei weitere Patente derselben Firma[2]) verwiesen, welche sich gleichfalls auf die Darstellung blauer Beizenfarbstoffe aus Dinitroanthrachinon beziehen und sich an die früheren Anthracenblau-Patente anlehnen[3]).

---

[1]) D. R.-P. 87729 v. 9. Juni 1892. — [2]) D. R.-P. 88083 v. 14. April 1893; 89144 v. 5. August 1892. — [3]) Jahrb. 3, 506 (1893); 4, 560 (1894); 5, 510 (1895).

Nach Patenten der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) kann man Aminreste in Oxyanthrachinone einführen, indem man letztere mit primären aromatischen Aminen unter Zusatz von Säuren erhitzt. Die so erhaltenen Producte unterscheiden sich von den ihnen zu Grunde liegenden Oxyanthrachinonen dadurch, dafs ihre Farbe im Allgemeinen mehr nach Blau bezw. Grün verändert ist. Sie sind zum Theil direct verwendbar, zum Theil sollen sie in Form ihrer Sulfo- oder Nitroderivate verwendet werden. — Nitrirte Oxyanthrachinone lassen sich besonders leicht mit primären aromatischen Aminen zu neuen Farbstoffen condensiren. Besonders diejenigen Nitrooxyanthrachinone scheinen hierzu geeignet zu sein, welche eine Nitrogruppe in p-Stellung zu einer Hydroxylgruppe enthalten, wie α-Nitroalizarin, p-Dinitroanthrarufin, Dinitroanthrachryson etc. Auch die so erhaltenen Producte zeichnen sich durch ihren ausgesprochen blauen bis grünen Farbenton aus.

Ueber eine von Chr. A. Knüppel angegebene Modification der Darstellung des Alizarinblau, vergl. den Abschnitt Zwischenproducte S. 403).

Indigo.

Aus der Indigogruppe ist diesmal nur wenig zu berichten.

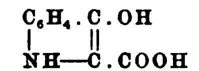
Eine neue Methode der Werthbestimmung des Indigos gründet B. W. Gerland[2]) auf die Löslichkeit des Indigoblaus in heifsem und seine Unlöslichkeit in kaltem Nitrobenzol. Die Extraction und Krystallisation des Indigotins soll in einer halben Stunde bewirkt werden können. Das unter Anwendung verschiedener Vorsichtsmafsregeln erzielte Ergebnifs ist nach Gerland nur mit einem Fehler von 0,1 bis 0,2 Proc. behaftet. — Chr. Rawson hat dazu einige kritische Bemerkungen gemacht, auf welche hier nur verwiesen werden kann[3]).

Die unter der Bezeichnung Indophor von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachte Indoxylcarbonsäure wurde als Mittel, den Indigfarbstoff auf der Faser zu entwickeln, bereits in der allgemeinen Einleitung zu diesem Kapitel (S. 391) erwähnt[4]). Ebenso ist die Frage nach der Concurrenz des natürlichen Indigos mit anderen künstlichen Farbstoffen an anderer Stelle (S. 391, 416) berührt worden.

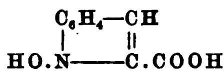
Aus einer gröfseren Arbeit von A. Reifsert[5]), welcher durch

[1]) D. R.-P. 84509 u. 86150 v. 14. Oct. 1894; 86539 v. 24. Febr. 1895; 89090 v. 28. Juni 1895; Engl. Pat. 23927 v. 8. Dec. 1894. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, p. 17; Lehne's Färberztg. 1895 bis 1896, S. 436. — [3]) Journ. Dyers and Colorists 1896, p. 83; Lehne's Färberztg., l. c. — [4]) Vergl. Jahrb. 5, 514, 533 (1895); ferner D. R.-P. 85494 v. 3. April 1894. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 639 (1896).

Einwirkung von Alkali auf o-Nitrobenzylmalonsäure die der Indoxylcarbonsäure isomere n-Oxyindol-α-carbonsäure erhielt:



Indoxylcarbonsäure



n-Oxyindol-α-carbonsäure

sei hier nur hervorgehoben, dafs die letztere Säure durch Wasserstoffsuperoxyd in einen indigoähnlichen blauen Farbstoff übergeht, welcher mit dem Namen Indoxin belegt wurde [1]). Derselbe scheidet sich bei seiner Bildung in kleinen blauen, stark kupferglänzenden, bei 223° schmelzenden Nädelchen aus. Seine Zusammensetzung wird vorläufig durch die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_4$ ausgedrückt. Er ist in den üblichen Lösungsmitteln leichter löslich als Indigo; vor Allem aber unterscheidet er sich von diesem durch seine phenolartigen Eigenschaften: mit Aetzalkalien giebt er smaragdgrüne Lösungen, welche beim starken Verdünnen — offenbar in Folge einer hydrolytischen Dissociation der grün gefärbten Salze — in Blau umschlagen. Kohlensaure Alkalien lösen das Indoxin nicht leichter als reines Wasser. — Der Körper färbt die (Pflanzen- ?) Faser ohne Beize indigblauähnlich, doch scheinen die Färbungen nicht seifenecht zu sein.

Farbstoffe unbekannter Constitution.

Die Zahl der natürlichen Farbstoffe, welche in diesem Abschnitte zu behandeln sind, verringert sich von Jahr zu Jahr. Gerade in der allerletzten Zeit ist eine ganze Anzahl zum Theil sehr wichtiger Pflanzenfarbstoffe aus diesem Verlegenheitswinkel in bessere Fächer überführt worden. Der Abschnitt „Oxyketonfarbstoffe“ dieses Berichtes weist hierfür mehrfache Beispiele auf. Andererseits werden auch wieder neue Farbstoffe theils in der Natur aufgefunden, theils künstlich dargestellt, deren innere Natur sich dem Entdecker nicht sogleich enthüllt, und welche sich deshalb für einige Zeit die unbestimmte Charakteristik, welche diesem Abschnitte als Ueberschrift dient, gefallen lassen müssen.

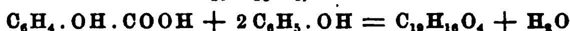
Zu der letzteren Kategorie gehört der färbende Bestandtheil des gelben indischen Farbmateriales „Tesu“, welchen J. J. Hummel und W. Cavallo [2]) untersuchten. „Tesu“ besteht aus den getrockneten Blüthen von Butea frondosa. Diese färben zunächst wenig; erst beim Kochen mit Säuren entwickelt sich ein lebhaftes Färbevermögen, indem das Glycosid der Blüthen gespalten wird. Es wurde aus den Blättern die nahezu farblose Verbindung $C_{15}H_{14}O_5$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 660 (1896). — [2]) Proc. Chem. Soc. 1894, p. 11.

isolirt. (Nach dieser Formel könnte sie ein hydrirtes Flavonderivat sein: Fisetin — Tetraoxyflavon — hat die Formel $C_{15}H_{10}O_6$, Quercetin — Pentaoxyflavon — $C_{15}H_{10}O_7$ etc.)

Den gelben Pflanzenfarbstoffen steht vielleicht auch eine Reihe gelber Beizenfarbstoffe nahe, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. [1]) durch Oxydation aromatischer Carbonsäuren mittelst Persulfaten in schwefelsaurer Lösung erhalten hat. Die Reaction tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wird aber durch Erwärmen beschleunigt. An Stelle des fertig gebildeten Persulfates kann mit gleichem Erfolge auch die oxydirende Wirkung des elektrischen Stromes benutzt werden. (Vielleicht stehen diese Körper auch in Beziehung zu dem durch Oxydation von Gallussäure — freilich in alkalischer Lösung — entstehenden Galloflavin).

Durch Erhitzen von Salicylmetaphosphorsäure [2]) für sich allein oder mit Phenol erhielt P. Schultze [3]) einen rothen, in Weingeist und Alkalien löslichen Farbstoff. Wird statt des Phenols ein mehrfaches Hydroxylderivat des Benzols oder ein Naphtol u. dgl. angewendet, so entstehen analoge Farbstoffe. Diese Producte werden als Saliceïne bezeichnet — Phenolsaliceïn, Resorcin-, Pyrogallol-, Naphtolsaliceïn u. s. f. — Sie lassen sich auf der Seidenfaser mit Bleiacetat, Tannin, Brechweinstein, Oxalsäure niederschlagen, Wolle färben sie direct und können auch in Form ihrer Sulfosäuren verwendet werden. Dem Phenolsaliceïn ertheilt der Erfinder die Formel $C_{19}H_{16}O_4$, wonach es nach der Gleichung



$$C_6H_4.OH.COOH + 2C_6H_5.OH = C_{19}H_{16}O_4 + H_2O$$

entstehen würde; Resorcinsaliceïn wird $C_{19}H_{14}O_5$, Pyrogallolsaliceïn $C_{38}H_{30}O_{15}$ formulirt. — In der Patentschrift sind die dargestellten Verbindungen mit den ketonartigen Producten aus 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. eines Phenols — Oxybenzophenone und Oxyxanthone — zusammengestellt und in ihren Eigenschaften vergleichsweise charakterisirt.

Leitet man Luft in die mit überschüssigem Ammoniak versetzte wässerige Lösung von Dibromgallussäure und dampft die braune Lösung ein, so wird nach A. Biétrix [4]) das Ammonsalz eines Farbstoffes erhalten, welcher Wolle und Seide braun färbt. (Vielleicht ist es ein gebromtes Galloflavin.)

Im Anschlusse an die im vorigen Jahre besprochenen Farbstoffe aus 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin [5]) machte die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. [6]) weitere Mit-

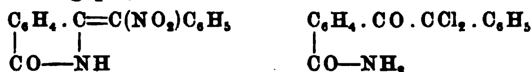
[1]) D. R.-P. 85390 v. 12. März 1895. — [2]) P. Schultze, D. R.-P. 75830 v. 22. April 1893. — [3]) D. R.-P. 86319 v. 3. Dec. 1893. — [4]) Bull. soc. chim. 15, 235. — [5]) Jahrb. 5, 519 f. (1895). — [6]) D. R.-P. 88236 v. 23. Nov. 1895; 88847 v. 1. Nov. 1894.

theilungen. Daraus sei hier nur angeführt, dafs aus 1,8-Dinitronaphtalin durch Erhitzen mit Traubenzucker in alkalischer Lösung und in Gegenwart von Sulfiten direct ein wasserlöslicher Farbstoff entsteht, welcher ungebeizte Wolle in saurem Bade lebhaft violett färbt. — Aus Dinitrochlornaphtalin erhielten die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [1]) durch Behandeln mit Schwefelalkalien einen in Wasser unlöslichen, in heifser Natron- oder Schwefelalkalilauge löslichen Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle in kaltem und heifsem Bade echt schwarz färbt.

Vor mehreren Jahren hat S. Gabriel [2]) aus Benzylphtalimidin



durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid eine zinnoberrothe Base $(C_{15}H_{11}N)x$ erhalten, welche fuchsinfarbene Salze bildet. S. Gabriel und R. Stelzner [3]) haben nun einige Versuche angestellt, um die Constitution dieser Farbbase aufzuklären. Bisher konnte festgestellt werden, dafs bei der Bildung des Körpers ein Eingriff weder in die Phenylen- noch in die Phenylgruppe des Benzylphtalimidins erfolgt: Die mit Salpetersäure, sowie mit Chlor erhältlichen Umsetzungsproducte der Farbbase



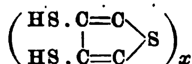
enthalten die genannten Gruppen noch intact.

Farbstoffe vom Typus des sogenannten Cachou de Laval, ähnlich den im vorigen Jahre besprochenen [4]), stellten die Soc. anon. des mat. color. et prod. chim. de St. Denis und R. Vidal [5]) dar durch Einwirkung von überschüssigem Schwefel auf p-Phenylendiamin, o- oder p-Amidophenol, Azophenin, Indamine, sowie auf solche Azoverbindungen, welche durch Spaltung ein p-Diamin oder ein Amidophenol geben, u. dergl. mehr. Sie lösen sich in Alkalisulfiden und Carbonaten mit flaschengrüner Farbe, durch Säuren werden sie aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. Diese Producte können benutzt werden, um ungebeizte vegetabilische Fasern schwarz, blauschwarz oder grünschwarz zu färben; man bewirkt dies, indem man die Faser mit den Carbonat- oder Sulfitlösungen der Farbstoffe imprägnirt und sie dann der Luft aussetzt, oder Metallsalze, wie Eisenvitriol, Kupfervitriol, Kaliumbichromat einwirken läfst. — Man kann auch die löslichen Sulfitverbindungen dieser Farbstoffe direct für den Druck benutzen.

---

[1]) Am. Pat. 560334 v. 19. Mai 1896; Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 527. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2865 (1887). — [3]) Ibid. 29, 2743 (1896). — [4]) Jahrb. 5, 520 (1895). — [5]) D. R. P. 85330 v. 10. Dec. 1893; 88392 v. 14. Febr. 1895.

Der „Cachou de Laval“ selbst ist von F. W. Richardson und H. E. Aykroyd[1]) untersucht worden. Das Product wurde 1873 von Croissant und Bretonière durch Schmelzen von Sägemehl, Kleie und dergleichen mit Schwefelnatrium erhalten und wird zum Färben und Bedrucken der Baumwolle benutzt. Diese wird im alkalischen Bade direct gefärbt, zweckmäfsig läfst man aber ein Bad eines Eisen- oder Kupfersalzes, oder auch eines Chromates folgen, wodurch echte braune Färbungen erzielt werden. Aus der Analyse folgern die Verfasser für den Farbstoff die Formel $C_{33}H_{16}S_2O$; sie sind geneigt, ihn für ein polymeres Thiophenderivat:



zu halten und führen die Abweichung der empirisch gefundenen Zusammensetzung auf eine Oxydation zurück. Eine Stütze für ihre Ansicht erblicken sie in der Beobachtung, dafs auch Thiophen und seine Sulfosäuren, Furfurol und Pyrrol beim Schmelzen mit Polysulfiden ähnliche Farbstoffe liefern. Bei der grofsen Zahl der organischen Verbindungen, welche sie gleichfalls liefern — hiervon werden aber die gesättigten Kohlenwasserstoffe, die Fettsäuren, Oxalsäure, Phtalsäureanhydrid und Benzolsulfosäure ausgenommen — erscheint der gezogene Schlufs auf die Constitution doch noch etwas kühn. Als besonders charakteristisch für die fraglichen Farbstoffe wird angegeben, dafs ihre Lösung in Aetzbarytlauge sich beim Einleiten von Kohlensäure blutroth färbt.

Endlich ist noch ein gelber Farbstoff zu erwähnen, welchen H. A. Frash in Cleveland (Ohio)[2]) aus der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle entstehenden Reinigungssäure erhalten hat. Die Fassung der Patentbeschreibung läfst bezüglich der Darstellung des Farbstoffes an Klarheit zu wünschen übrig; soviel derselben zu entnehmen ist, scheint es sich um das Natriumsalz einer Sulfosäure zu handeln — wozu freilich die Angabe, dafs der Farbstoff in aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich ist, nicht pafst. Es sei hier deshalb nur angeführt, dafs das Product durch Aussalzen in Form eines gelben Pulvers erhalten wird, dessen grün fluorescirende Lösungen thierische Faser in angesäuertem Bade hellgelb färben. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht es in einen röthlichbraunen Farbstoff über.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 15, 328. — [2]) D. R.-P. 87 974 v. 26. Mai 1893.

Chemische Technologie der Spinnfasern.

Von

P. Friedländer.

Literatur. Bei einer Besprechung dieses Gebietes darf eine Classe von Publicationen nicht übergangen werden, die in neuerer Zeit mehr und mehr an Bedeutung gewinnt. Während bisher die deutschen Farbenfabriken für ihre Producte durch Musterkarten Propaganda zu machen suchten, werden von einigen der ersten Firmen gegenwärtig ganze Bücher herausgegeben, in denen die Anwendbarkeit der einzelnen Farbstoffe für Druckerei und Färberei durch genaue Vorschriften und dazu gehörige Ausfärbungen eingehend erläutert wird. Sind dieselben auch, wie nicht anders zu erwarten, etwas einseitig abgefafst und bisweilen von leicht begreiflichem Optimismus für die eigenen Farbstoffe, so sind doch das Bestreben und die Nothwendigkeit, für den Consumenten möglichst zuverlässige Angaben zu bringen, grofs genug, dafs man diese Werke den bestehenden fachwissenschaftlichen ohne Weiteres an die Seite stellen darf. Sie bilden in der That eine äufserst werthvolle Ergänzung derselben und sind für Jeden, der sich theoretisch oder praktisch eingehender mit Färberei beschäftigt, bereits unentbehrlich geworden.

In erster Linie zu nennen ist hier ein Werk über die Diaminfarbstoffe der Firma L. Cassella u. Co. (von Kertesz) gleich ausgezeichnet durch Ausstattung und Inhalt, das neben sehr zuverlässigen Angaben über die Echtheit der einzelnen Farbstoffe Färbe- und Druckvorschriften, eine reiche Auswahl von Druckmustern und Ausfärbungen auf dem verschiedensten Materiale bringt, die grofsentheils von unbetheiligten Druckereien geliefert wurden. Von einem ähnlichen Werke von ebenfalls vorzüglicher Ausstattung, „Die Theerfarbstoffe der Farbwerke Höchst, ihre Eigenschaften und Reactionen und die Methoden ihrer Anwendung“ (1896), ist vorläufig erst der erste Theil erschienen,

der in der Art der Behandlung an die Tabellen von Lehne erinnert. Ein Werk von Stein, „Die Farbstoffe der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. auf dem Gesammtgebiete der Druckerei“, bildet sicher noch nicht den Abschlufs dieser neuen Gattung von Fachliteratur, der gegenüber man nur den Wunsch aussprechen möchte, dafs sie einem weiteren Leserkreise auch durch Verkauf zugänglich gemacht werden möchte.

Von auswärtiger Literatur ist hier Folgendes zu verzeichnen: W. H. Gardner, Wool dyeing, p. I (London, E. C. Shoe Lane, 1896), eine Sammlung von Aufsätzen, die vor Kurzem im Textil Recorder erschienen waren.

Bleaching and Calico printing von George Duerr (London, Ch. Griffin u. Co., 1896) illustrirt in eigenthümlicher Weise den Standpunkt des englischen Praktikers, für den es bestimmt ist. Hinsichtlich Vollständigkeit, systematischer Darstellung und theoretischer Erklärungen läfst es nach deutschen Anforderungen aufserordentlich viel zu wünschen übrig. Auch ein Werk von A. Sansone, Recent progress in the Industrie of Dyeing and Calico printing (Manchester, Abel Haywood and Son, 1896), wird Lesern, welche Gelegenheit haben, von Zeit zu Zeit Musterkarten deutscher Farbenfabriken zu sehen, sehr wenig Neues bringen.

Im Anschlusse an den vorigen Bericht sei an dieser Stelle nachtragend auf ein Werk von Chr. Fr. Guignet, F. Dommer und E. Grandmougin hingewiesen: Blanchiment et apprets, teinture et impression, matières colorantes (Paris, Gauthier, Villars et fils, 1895). Dafs auf 674 Seiten die einzelnen Theile des Titels eine ausführlichere oder erschöpfende Behandlung finden können, ist ausgeschlossen. Der Nachdruck ist auf die technische Seite dieser Industriezweige gelegt, welche durch Beschreibung der neueren Maschinen und zahlreiche Holzschnitte in klarer und übersichtlicher Weise illustrirt wird.

Ein kleines Werk von Otto Radeck, „Die Behandlung der Wäsche nach den neuesten Erfahrungen“ (Selbstverlag, 1896), kann namentlich den Hausfrauen nicht genug empfohlen werden.

In dem Verlage von Hartleben in Wien erschien vor Kurzem ein Werk, das durch seine ausführliche und übersichtliche Behandlung eines in sich abgeschlossenen Stoffes eine fühlbare Lücke der bisherigen Literatur ausfüllt: Die technische Prüfung der Garne und Gewebe, unter Berücksichtigung der behördlichen Vorschriften, von Dr. J. Herzfeld. Dasselbe bringt unter Wiedergabe gut gelungener Abbildungen die mikroskopischen Prüfungsmethoden sämmtlicher Textilfasern, ihre chemischen Reactionen, die Festigkeitsbestimmungen etc. Etwas ausführlicher behandelt

einen Theil dieses umfangreichen Materiales A. Herzog in der Monographie: Die Flachsfaser in mikroskopischer und chemischer Beziehung (Verlag des Verbandes österreichischer Flachs- und Leineninteressenten in Trautenau).

Spinnfasern.

Baumwolle. Auf die eigenthümlichen kreppartigen Effecte, die ein Baumwollgewebe, durch Aufdrucken starker Natronlauge, in Folge von Mercerisation und der damit verbundenen Zusammenziehung der Faser, erhält, konnte schon im letzten Berichte hingewiesen werden. Die so behandelten Stoffe haben die Mode einer Saison überdauert und werden auch gegenwärtig noch, wenn auch nicht ganz nach demselben Verfahren, hergestellt. Druckt man auf Stoffe Streifen einer Gummiverdickung auf, so wirken dieselben als Reserve bei einer darauf folgenden Passage durch sehr starke Natronlauge (30° B.), und der Kreppeffect ist ein ganz ähnlicher. Von Farbstoffen, die dieser Behandlung widerstehen, eignen sich namentlich: Anilinschwarz, Indigo, sowie eine Reihe von Benzidinfarbstoffen (vergl. auch Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1896, S. 552; Deutsche Färberztg. 1896, S. 363).

Der Mercerisationsprocefs hat in letzter Zeit aber noch eine andere Verwendung gefunden, die in betheiligten Kreisen ein lebhaftes Interesse hervorruft. Bekanntlich erleidet die Baumwollfaser hierbei, ohne Einbufse der Festigkeit, eine starke Contraction von ca. 20 Proc. Behandelt man sie nun im gespannten Zustande, in der Kälte, einige Minuten mit concentrirter Natronlauge von ca. 30° B. und wäscht letztere mit Wasser wieder aus, so behält die Faser ihre ursprüngliche Länge, erhält aber gleichzeitig eine erheblichere Anziehungskraft für fast alle Farbstoffe, welches die einfache Herstellung mehrerer Farbeneffecte bei gemischten Geweben gestattet. Ferner erhalten durch diese Behandlung gewisse, schon an sich glänzendere Baumwollsorten, so namentlich die ägyptischen, einen starken, fast an Chappeseide erinnernden Glanz, der sich sowohl auf Geweben, wie namentlich auch auf Garnen herstellen läfst und gestattet, die so präparirte Faser für manche Zwecke (Effectfäden) an Stelle von Seide zu verwenden[1]). (Eine Zusammenstellung der ägyptischen, für manche Zwecke ganz unentbehrlichen Baumwollsorten findet sich in Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1896, S. 281.)

---

[1]) Thomas und Prevost in Crefeld, D. R.-P. 85 564. Vergl. auch Lange, Färberztg. 1895/96, S. 441. Leipz. Monatsschr. f. Textilind. 1896, S. 456.

Einen seidenähnlichen Griff nimmt die Baumwoll- (wie auch die Woll-) faser durch auf einander folgende Behandlung mit essigsaurem Kalk und Seife und schliefsliches Absäuern an [1]).

Gegenüber diesem Verfahren treten einige andere neuere Vorschläge zur Herstellung von Spinnfasern an Interesse wesentlich zurück und seien deshalb hier nur kurz berührt: G. Jacober und A. Rabourdin [2]) wollen Baumwollfäden durch Behandeln mit einer nur wenig verdünnten Schwefelsäure und Glycerin in ein rofshaarähnliches Material umwandeln.

Der Gedanke, Fäden und Gewebe aus den Pflanzenüberresten gewisser Torfsorten herzustellen, ist nicht neu (Berand 1878), aber auch durch neuere Vorschläge (Geige, Engl. P. 20501, 1895) nicht lebensfähiger geworden. Eine Probe von Torfwolle, die H. Danzer [3]) untersuchte, zeigte bei einer Faserlänge von 2 bis 5 cm und einer Dicke von 1 bis 1,5 mm ein sehr rauhes Anfühlen und eine sehr geringe Spinnfähigkeit, so dafs nur sehr grobe Gewebe damit hergestellt werden können.

Eine Vorrichtung zur Gewinnung von Spinnfasern aus Torf wurde E. Stauber [4]) patentirt.

Ueber die Entwickelung des Thies-Herzig'schen Bäuchverfahrens, auf dessen günstige Resultate bereits früher hingewiesen werden konnte [5]), wurden neuerdings interessante Angaben von betheiligter Seite publicirt [6]).

Seide. Versuchsweise wurde in der Seidenindustrie kürzlich eine Substanz verwendet, deren fabriksmäfsige Herstellung noch nicht lange zurückdatirt. Wie es scheint, vereinigt sich Formaldehyd bereits in kalter, verdünnter, wässeriger Lösung (¹/₄ bis 3 Proc.) mit der äufseren Umhüllung der Seidenfaser, dem Seidenleim, und macht denselben gegen Lösungsmittel widerstandsfähiger. Es würde dieses Verhalten namentlich bei der Verarbeitung von Rohseide [7]), sowie für das Schwarzfärben von Soupleseide [8]), wegen der geringeren Löslichkeit des Seidenleimes, welche bisher eine energische Behandlung ausschlofs, nicht ohne praktisches Interesse sein.

Das Beschweren der Seide, welche später in hellen Tönen angefärbt wird, erfolgt seit einigen Jahren nach einem Vorschlage von Neuhaus [9]) durch abwechselndes Behandeln mit concentrirter Zinnchloridlösung, phosphorsaurem Natrium und Wasserglas, wodurch sich auf der Faser bedeutende Mengen von phosphorsaurem Zinnoxyd und Kieselsäure niederschlagen. Neuerdings ist diese Methode dahin modificirt worden (E. C. Puller), dafs man mit

---

[1]) A. Hiller, Färberztg. 1895/96, S. 20; vergl. auch S. 196, 232, 392. — [2]) Engl. P. 16785 (1895). — [3]) Ind. Textile 1896, p. 136. — [4]) D. R.-P. 90483. — [5]) Jahrb. 4, 573. — [6]) Oesterr. Wollen- u. Leinenind. 1896, S. 646. — [7]) Ris-Kummer, D. R.-P. 87288. — [8]) H. Silbermann, Färberztg. 1895/96. — [9]) D. R.-P. 75896.

der Seide nach einander in Bäder von Zinnchlorid (35° B.), phosphorsaurem Natrium (10 bis 15° B.), schwefelsaurer Thonerde (10° B.) und Wasserglas (10° B.) eingeht, wodurch eine höhere Beschwerung erzielt wird. Es braucht nicht hervorgehoben zu werden, von wie ungünstigem Einflusse diese Anhäufung von Metalloxyden (die sich übrigens durch Röntgenstrahlen nachweisen lassen), für die Haltbarkeit der Seidenfaser (namentlich am Lichte) ist, und es liegt deshalb nahe, nachdem der Geschmack der Consumenten einmal eine beschwerte Seide nothwendig zu machen scheint, diese Gewichtsvermehrung auf anderem Wege herbeizuführen. In dieser Richtung liegt ein Vorschlag für eine Beschwerungsmethode vor: Abwechselnde Behandlung mit Gerbstofflösungen und Lösungen von Gelatine, die eine vorherige Behandlung mit Salpetersäure erfährt, und das Niederschlagen des Gerbstoffes auf der Faser herbeiführt. Erfahrungen aus der Praxis der Seidenbeschwerung und der Soupleseidenfärberei brachte in einer Reihe von Aufsätzen H. Silbermann [1]), der auch (nicht ganz einwandsfreie) analytische Vorschläge über den quantitativen Nachweis der verschiedenen Beschwerungsmittel brachte [2]).

Wolle. Schon seit einiger Zeit werden von verschiedenen Firmen gefärbte Wollgarne in den Handel gebracht, die sich durch einen starken seidenartigen Glanz und krachenden Griff auszeichnen. Es war bekannt, dafs das wesentliche Mittel, diese Eigenschaft hervorzurufen, in einer Behandlung mit angesäuertem Chlorkalk besteht, der schon lange zur Vorbereitung von Wollgeweben für Druck benutzt wurde; nur bedarf man für obigen Zweck einer bedeutend gröfseren Menge Chlorkalk, wobei dann die Wolle leicht einen gelblichen Ton annimmt, der bei hellen Färbungen empfindlich stört. Nähere Angaben über die Art und Weise dieser Behandlung gab kürzlich E. Stobbe [3]), wobei als wichtig hervorzuheben ist, dafs der seidenartige Griff erst bei einer nachträglichen Behandlung mit Seife und Säure, am besten nach dem Färben, also durch ein Niederschlagen von Fettsäure auf der Faser zu Stande kommt. Die Herstellung von Seidenwolle bedingt einen gewissen Gewichtsverlust von nahezu 10 Proc. Um den gelben Schein zu entfernen, wurde eine Behandlung mit angesäuertem Zinnsalz empfohlen [4]). Doch erreicht man es mit diesem Reductionsmittel ebenso wenig wie mit Schwefel, eine rein weifse Seidenwolle zu erhalten. Verschiedene Mängel, die das Chloren der Wolle für Druck und Färbezwecke mit sich bringt, führten die Farbenfabriken Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld auf die Verwendung von bromsauren Salzen und Salzsäure, als Oxydationsmittel, das

[1]) Färberztg. 1895/96, S. 361. — [2]) Chem.-Ztg. 1896, S. 472. — [3]) Färberztg. 1895/96, S. 330, 345, 362. — [4]) Clad u. Comp., D. R.-P. 87460.

nach den bisherigen Erfahrungen die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe ebenfalls erhöht, aber die Faser weich und weifs läfst [1]). Trennung der Wolle von mitgewebter Seide wollen G. M. und A. L. Rice [2]) angeblich durch Kochen des Stoffes nach dem Carbonisiren mit einer Mischung von Salzsäure, Schwefelsäure, Kochsalz und Glaubersalz erreichen.

Endlich sei noch eines Verfahrens von A. Millar [3]) gedacht, welcher spinnbare Fäden aus mit Bichromat versetzter Gelatinelösung herstellen will, die am Licht wasserunlöslich werden.

Färberei und Zeugdruck.

Baumwolle. Die Verwendung von p-Nitranilinroth in Druck und Färberei [4]) dürfte (abgesehen von der Garnfärberei, wo die Herstellung einer gleichmäfsigen Färbung immer noch Schwierigkeiten bereitet) gegenwärtig ihren durch die Verhältnisse bedingten Höhepunkt erreicht haben; nachdem durch mehrjährige Praxis die Vorzüge wie die Nachtheile, im Vergleich zu Türkischroth, mit ziemlicher Uebereinstimmung festgestellt sind. Der Farbstoff ist zweifellos sehr viel weniger lichtecht als letzteres, besitzt eine geringere Deckkraft, ist auf Garn schwer gleichmäfsig zu färben und zeigt eine gelbe (etwas schreiende) Nüance. Dagegen ist er bei ausreichender Wasch- und Chlorechtheit wesentlich billiger herzustellen als Türkischroth, läfst den Faden unverändert und das Gewebe läfst sich gut rauhen, wenn die Naphtolpräparation ohne Oel (mit Traganth) ausgeführt wurde. Die Herstellung eines blaueren Tones, wofür die Farbwerke Höchst Nitrophenetidin (Blauroth O) oder einen Zusatz von ca. 10 Proc. β-Naphtolmonosulfosäure F (Nüancirsalz von Cassella) vorschlagen, ist noch kein befriedigend gelöstes Problem. Die Discussion über die Vorzüge des p-Nitranilins oder der ziemlich zahlreichen haltbaren Diazopräparate desselben (z. B. Azophorroth) können wohl als abgeschlossen betrachtet werden, und die neueren Versuche auf diesem Gebiete bezwecken vornehmlich die Herstellung von Druckmustern von p-Nitranilinroth neben anderen Farben. So erhält man klare rothe Dessins auf schwarzem Grunde durch Aufdrucken von Nitrosaminroth, β-Naphtol und Zinkoxyd und Ueberdrucken von Anilinschwarzmischung, deren Säure das Roth zur Entwickelung bringt, während sie selbst reservirt wird. Für rothblaue Artikel auf Indigofond ist man ohne wesentlichen Erfolg auf die Verwendung von rothem Blutlaugensalz als Oxydationsmittel zurückgekommen, welches als Beimischung einer Nitrodiazobenzoldruckfarbe dieselbe nicht an-

[1]) D. R.-P. 89 198. — [2]) Amer. Pat. 549 532. — [3]) D. R.-P. 88 225. — [4]) Jahrb. 4, 578 ff; 5, 530.

greift. Von gröfserem praktischen Interesse ist eine von Henri Schmid ausgearbeitete Weifsätze für fertiges p-Nitranilinroth, welches naturgemäfs nur mit einem sehr energischen Reductionsmittel (Zinnsalz) geätzt werden kann (Spaltung des Azofarbstoffs) und bei dessen Anwendung die Gefahr, die Faser zu schwächen, sehr nahe liegt. Das Präparat enthält als Lösungsmittel für p-Nitranilinroth einen Zusatz von Acetin (Glycerinacetat).

Schon seit längerer Zeit besteht naturgemäfs das Bedürfnifs, nach dem Verfahren des p-Nitranilinroths und gleichzeitig mit demselben andere Nüancen im Druck herzustellen. Für Schwarz auf Naphtolgrundirung ist zu den schon erwähnten Präparaten [1]) neuerdings ein Eisschwarz von Kinzlberger u. Comp. gekommen, dessen Wirkung auf der Beobachtung beruht, dafs diazotirtes Amidochrysoidin sich mit β-Naphtol zu einem (bräunlichen) Schwarz vereinigt. Von gröfserem Interesse dürfte das p-Nitranilinschwarz von L. Cassella u. Comp. [2]) sein, für welches die Faser allerdings mit Türkischrothöl und Amidonaphtol imprägnirt werden mufs. Letzteres resp. Mischungen isomerer Amidonaphtole liefert mit zwei Molekülen diazotirtem p-Nitranilin ein intensives und echtes Schwarz. In der Herstellung von Dianisidinblau sind keine erheblichen Fortschritte zu constatiren; statt das leicht zersetzliche Tetrazodianisol in Mischung mit $CuCl_2$ auf die Naphtolpräparation aufzudrucken, läfst sich nach einem Vorschlage der Farbwerke Höchst das Blau auch durch Aufdrucken der haltbaren essigsauren Dianisidinlösung plus $CuCl_2$ auf ein mit β-Naphtol und Nitrit imprägnirtes Gewebe erhalten, da die Farbstoffbildung auch in schwach saurer Lösung vor sich geht.

Dieselbe Firma empfiehlt, die etwas mangelhafte Nüance des Dianisidinblaues durch einen Zusatz von 2,3 Oxynaphtoësäure, Schmelzp. = 216°, oder 2,3-Dioxynaphtalin zum Naphtol (ca. das gleiche Gewicht) zu verbessern, wodurch mehr indigoähnliche Töne, resp. ein sehr reines Marineblau erzielt werden [3]).

Für das Aetzen von Dianisidinblau empfiehlt die Firma einen Aufdruck von Weinsäure, mit darauf folgender Chlorkalkpassage. Ein Verfahren, das leider bei den anderen Eisfarben nur ungenügende Resultate liefert. Dieselbe Firma veröffentlichte kürzlich auch genaue Färbevorschriften für sämmtliche Eisfarben und liefert für Naphtolpräparationen ein besonders hergestelltes Türkischrothöl [4]) (Paraöl, Paraseife PN und RN).

Die wesentlichen Fortschritte, die hinsichtlich des Ersatzes von Küpenblau durch einen direct ziehenden Baumwollazofarbstoff gemacht sind, konnten bereits im letzten Bericht [5]) erwähnt werden.

[1]) Jahrb. 5, 532. — [2]) D. R.-P. 86 848. — [3]) D. R.-P. 86 937. — [4]) Oesterr. Wollen- und Leinenind. 1896, S. 1054. — [5]) Jahrb. 5, 532.

Zu den dort genannten Diaminogenblau 2B von Cassella, das auf der Faser diazotirt und mit β-Naphtol oder α-Naphtylamináther entwickelt wird, ist neuerdings ein weiterer Farbstoff dieser Gruppe, Diaminazoblau R, dazu gekommen, über dessen Anwendbarkeit sehr günstige Urtheile aus der Praxis vorliegen [1]). Die Wasch- und Lichtechtheit dieser Farbstoffe, neben denen noch etwa Diazoblau und Diazobrillantschwarz (weniger lichtecht) in Frage kommen, ist eine im Vergleich mit Indigo durchaus befriedigende, und namentlich bleibt auch bei wiederholtem Waschen die Nüance der Färbung die gleiche. Ueber die Möglichkeit eines Ersatzes von Indigo in der Garnfärberei (dessen sehr dunkle Töne beim Verweben leicht abrufsen) durch künstliche basische Farbstoffe gehen die Ansichten zunächst noch sehr aus einander [2]). Verwendung finden namentlich Naphtindon WB. (L. Cassella u. Comp.), Indoin BB (B. A. u. Sodafabrik), Diazinblau von Kalle, die mittelst Tannin und Antimonsalzen fixirt werden. Letztere Firma empfiehlt als Aetzmittel für Indoin, Naphtindon und ähnliche Safraninazofarbstoffe zur Herstellung von blaurothen Artikeln an Stelle von Reductionsmitteln (R. Michel [3]) den einfachen Aufdruck von Alkalien [4]).

Für die Herstellung von Schwarz auf Baumwolle wurde bereits auf einen interessanten Farbstoff der Badischen Anilin- und Sodafabrik hingewiesen. Echtschwarz durch Reduction von 1, 5-Dinitronaphtalin dargestellt [5]) färbt Baumwolle in concentrirter Lösung bereits in der Kälte intensiv und echt schwarz. (Eine ähnliche Verbindung liegt in dem inzwischen erschienenen Katigenschwarzbraun N der Farbwerke Elberfeld vor.) Die nothwendige Anwesenheit des stark alkalischen Schwefelnatriums, das im Gegensatz zu Aetznatron merkwürdigerweise die Baumwollfaser aufserordentlich schwächt, verhinderte bisher eine weitergehende Anwendbarkeit dieses interessanten Färbeverfahrens [6]), sowie die Combination des Farbstoffes mit einer Reihe von anderen direct färbenden Azofarbstoffen. Wie M. Kitschelt [7]) nachgewiesen hat, vermögen schon kleine Quantitäten von Schwefelwasserstoff resp. Schwefelalkalien und faulende organische Substanzen im Färbewasser auf die Nüance vieler direct ziehender Azofarbstoffe einen sehr ungünstigen Einflufs auszuüben. Von neueren schwarz färbenden substantiven Farbstoffen seien hier Directblauschwarz N der Farbwerke Elberfeld, ferner Oxydiaminschwarz NF und NR und Diamintiefschwarz CR von L. Cassella u. Co.

---

[1]) L. Caberti, Färberztg. 1895/66, S. 329; Lohmann, ibid. 1895/96, S. 427, 446. — [2]) S. Freund, ibid 1895/96, S. 379; W. Römer, ibid. 1895/96, S. 409; Lohmann. ibid. 1895/96, S. 428; E. Schmidt, ibid. 1895/96, S. 459. — [3]) D. R.-P. 88 547. — [4]) D. R.-P. 89 590. — [5]) Jahrb. 5, 520, 532. — [6]) D. R.-P. 85 328. — [7]) Färberztg. 1895/96, S. 218.

hervorgehoben. Letzteres kann nachträglich mit Chromat behandelt werden. Ueber die Herstellung von Anilinschwarz nach Monnet, durch 24 stündiges Verhängen von mit salzsaurem p-Phenylendiamin, salzsaurem Anilin, chlorsaurem Natrium und Vanadin imprägnirter Baumwolle, bei niedriger Temperatur (17 bis 18°), auf einem rotirenden Lattencylinder, wurden ausführliche Angaben veröffentlicht [1]).

Der Baumwolle die färberischen Eigenschaften der Schafwolle zu geben, sie zu animalisiren, ist schon wiederholt ohne praktischen Erfolg versucht worden. Neuerdings machte J. Knecht [2]) die Beobachtung, dafs sich das erste lösliche Zersetzungsproduct der Wollfaser, die beim Kochen mit Barytwasser entstehende sog. Lanuginsäure [3]) auf der damit imprägnirten Baumwolle durch Erhitzen mit Formaldehyd unlöslich machen, d. h. fixiren läfst (ähnlich dem Seidenleim, der Gelatine etc., s. o.).

Die so präparirte Faser kann dann, allerdings nicht so echt wie Schafwolle, mit sauren und basischen Farbstoffen direct gefärbt werden.

Wolle. Von theoretischem (vielleicht, angesichts des ziemlich reichlichen Vorkommens von Titan in manchen Eisenerzen, auch von praktischem) Interesse ist eine Untersuchung von J. Borneo [4]) über die Verwendung des Titanoxyds zum Beizen von Wolle. Borneo verwandte Titanchlorid und Weinstein und erhielt auf der damit gebeizten crêmefarbigen Wolle Färbungen von guter Wasch- und Säureechtheit und (mit Rücksicht auf die Stellung des Titan [5]) im periodischen System) sehr auffallender Nüance, so mit Blauholz ein Tiefschwarz, mit Alizarinorange ein feuriges Scharlach.

Nachdem es gelungen ist, Milchsäure zu einem relativ niedrigen Preise aus Kohlehydraten durch Erhitzen mit Alkalien herzustellen, hat diese Verbindung, die als 50 proc. braun gefärbte Lösung in den Handel kommt, schnell Eingang in die Wollfärberei, als Zusatz zu Chrombeizen, gefunden [6]). Es scheint, dafs durch diese Verbindung, im Vergleich zu Weinstein- oder Oxalsäure, eine vollständigere Fixirung des Chromates, mithin intensivere Färbungen, resp. eine Ersparnifs an Farbstoff erzielt wird, ohne dafs die Färbungen an Echtheit oder Nüance zurückstehen [7]).

Hinsichtlich ihrer Verwendung wird ein Zusatz von etwas Schwefelsäure und langsames Erhitzen auf ca. 60 bis 70° empfohlen.

Handelt es sich um das Beizen von mit Indigo vorgefärbter Wolle, so findet leicht durch Oxydation ein partieller Indigoverlust

[1]) Mon. teinture 1895, p. 418. — [2]) Journ. Dyers Colourists 1896, p. 590. — [3]) Jahrb. 2, 503. — [4]) Mon. teinture 1896, p. 323. — [5]) Mon. teinture 1896, p. 323. — [6]) Jahrb. 5, 529. — [7]) E. Hoffmann, Färberztg. 1895/96, S. 217; C. Dreher, ibid., S. 233, 477.

statt. Nach Versuchen von K. Ernst[1]) ist derselbe bei Anwendung von Weinstein oder Milchsäure ziemlich gleich, am gröfsten bei Oxalsäure und Bichromat (was man a priori schon aus dem bekannten Aetzverfahren für Indigo schliefsen konnte), und wird durch Zusatz von etwas Kupfervitriol nahezu ganz vermieden.

Ein Vorschlag, Milchsäure noch in anderer Weise, nämlich als milchsaures Calcium, als Zusatz zu Indigoküpen zur Verhütung des Krankwerdens zu benutzen, beruht auf vorläufig ganz unerwiesenen theoretischen Voraussetzungen.

Die im letzten Bericht[2]) erwähnte Verordnung über die Zulässigkeit gewisser namentlich genannter Beizenfarbstoffe zum Färben von Militärtuchen an Stelle von Indigo und Holzfarben hat nicht verfehlt, in Färberkreisen eine lebhafte Discussion hervorzurufen, über die sich ein abschliefsendes Urtheil noch nicht geben läfst. Von neuen Handelsfarbstoffen, die in dieser Richtung verwendet und wegen ihrer bequemen Anwendung vielfach gebraucht werden, seien namentlich Brillantalizarin R und G (Farbenfabriken Elberfeld) und Anthracenblau SWX (Badische Anilin- und Sodafabrik) genannt. Beide werden unter Zusatz von Oxalsäure aufgefärbt und mit Fluorchrom nachgebeizt.

Die Herstellung eines beständigen Anilinschwarz auf Wolle, dessen Anwendung hier trotz zahlreicher Versuche (Kallab) immer noch eine sehr untergeordnete ist, erfordert bekanntlich eine vorherige Oxydation der Faser. Wie T. Skawinski[3]) fand, läfst sich dieselbe statt mit Chlorkalk auch mit 5 bis 10 Proc. Ammoniumpersulfat vornehmen, das im Uebrigen aber keine Vortheile zu bieten scheint.

Die Färberei des Pelzwerkes hat in der letzten Zeit eine wesentliche Umgestaltung erfahren durch die Einführung einiger organischer Verbindungen (Amidophenole und -naphtole und Diamine, durch H. Erdmann und Lumière), die von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin als Ursol (D, DB, BD, P, C) in den Handel gebracht werden. Man erzielt mit Hülfe derselben gelbbraune, graublaue bis schwarze Färbungen von grofser Echtheit durch Oxydation mittelst Wasserstoffsuperoxyd auf der Faser, eventuell nach einer Vorbehandlung mit Bichromat oder Eisenvitriol. Die mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit des Felles nothwendigen Vorsichtsmafsregeln, die Vor- und Nachbehandlung derselben, wurden kürzlich ausführlich von E. Grüne geschildert und das günstige Urtheil über diese Methoden auch von anderer Seite bestätigt[4]).

Ueber das Verhalten der stickstoffhaltigen Faser der

---

[1]) Färberztg. 1895/96, S. 282, 298. — [2]) Jahrb. 5, 528. — [3]) Färberztg. 1895/96, S. 345. — [4]) Ibid., S. 197; vgl. auch P. Bertram, Ibid. S. 266.

Schwämme, die sich fast wie Wolle mit verschiedenen sauren und basischen Farbstoffen direct färben lassen, berichtet D. Peterson[1]).

Appretur: Die Appretur halbseidener Waaren wird wesentlich bedingt durch ihre Herstellung und ist naturgemäfs eine verschiedene, je nachdem rohe oder entschälte Seide, gefärbte oder ungefärbte Fäden verwendet waren. Die spärliche Literatur über dieses wichtige Capitel ist kürzlich durch die Mittheilungen von A. Lohmann[2]) in dankenswerther Weise ergänzt worden. Ein hübscher Effect läfst sich nach einem von S. Hahn patentirten Verfahren erzeugen. Durch Auftrocknenlassen einer Nitrocelluloselösung läfst sich auf Stoff (Ballkleider, Fächer-, Schirmfutter etc.) eine sehr dünne irisirende Schicht herstellen, welche gegen Benzin und Seife beständig sein soll und nur das Bedenken hat, die Feuergefährlichkeit des Materials zu erhöhen. Die Herstellung eines Ueberzuges von Celluloid auf Stoff beschreibt ein Patent von A. Gray.

Zu den zahlreichen Vorschriften, Textilstoffe durch Imprägnation wasserdicht zu machen, sind auch diesmal wieder einige neue dazugekommen. So verwenden Amos u. Co.[3]) eine 0,5- bis 1proc. Lösung von fettsaurer Thonerde in Benzol, die chemische Fabrik, vormals E. Schering Gelatine und Formaldehyd[4]), deren chemische Vereinigungsfähigkeit übrigens von anderer (medicinischer) Seite bestritten wird. Ein weiterer Vorschlag besteht in der Verwendung von Caseïn-Seifenlösung und essigsaurer Thonerde.

Bruno Dietzmann[5]) überzieht Regenschirmstoffe mit einer Lösung von Paraffin und Kautschuk in Benzin.

Eine Modification bei der bewährten und bereits besprochenen Methode der Behandlung mit Kupferoxydammoniak enthält D. R.-P. 84569 von A. E. Healey, der einen Zusatz von Chromat zur Erzielung hellerer Färbungen empfiehlt.

Eine interessante Behandlung dieses Themas vom physikalischen wie hygienischen Standpunkte brachte Helbig, Pharm. Centralhalle 37, Heft 35, 36.

E. B. Manby[6]) schlägt als Appreturmittel für vegetabilische Fasern eine 5- bis 10proc. Lösung von Cellulose in concentrirter Chlorzinklösung vor, welche nach dem Imprägniren beim Auswaschen die Cellulose auf der Faser zurückläfst.

---

[1]) Dyer and Calico Printer 1896, p. 182. — [2]) Färberztg. 1895/96, S. 201. — [3]) D. R.-P. 88012. — [4]) D. R.-P. 88114. — [5]) G. M. 31576, Monatsschr. f. Textilindustrie 1896, S. 128. — [6]) D. R.-P. 84513.

Photographie.

Von

J. M. Eder und **E. Valenta.**

Zu den dreifach verkitteten Linsensystemen, welche heute für die meisten gangbaren lichtstarken Objective, wie solche von Steinheil, Zeifs, Voigtländer u. A.[1]) in den Handel gebracht werden, gesellen sich Objective, deren Linsen vier- bis fünffach verkittet sind; so nahm z. B. W. P. Thompson ein Patent auf eine einfache oder doppelte „Quintuple Lens". Sie besteht aus zwei Sammellinsen von Crownglas, zwei Zerstreuungslinsen aus Crownglas und einer Zerstreuungslinse aus Flintglas[2]).

Einen weiten Kreis der Anwendung erlangte das Teleobjectiv, welches im Anfange nur zu Landschafts- und Architekturaufnahmen und dergleichen verwendet wurde, während es heute in seiner verbesserten Form bereits Anwendung zur Aufnahme von gröfseren Formaten im Atelier, sowie zu photogrammetrischen Zwecken findet. Besonders zu erwähnen sind die Teleobjectivconstructionen von Steinheil, Zeifs und Voigtländer, welche alle nach dem Principe construirt sind, dafs ein gewöhnliches photographisches Objectiv[3]) mit einer geeigneten Concavlinse combinirt wird, welche eine kürzere (negative) Brennweite hat, als jene des zugehörigen Objectivs, dabei wirkt die Convexlinse als Vergröfserungssystem.

Jodsilbergelatine ist gegenüber gewöhnlichem Tageslicht relativ ziemlich wenig empfindlich; dagegen ist dieselbe gegen das Licht eines Flaschenfunkens, wie er unter Verwendung von Aluminiumelektroden mit einem durch Leydener Flaschen verstärkten Inductionsapparat erhalten wird, sehr empfindlich und es genügt,

---

[1]) Siehe unser Referat in diesem Jahrbuch 5, 536. — [2]) The Photogramm 1896, p. 280. — [3]) Antiplanete (Steinheil), Collineare (Voigtländer), Orthostigmate (Steinheil), Anastigmate (Zeifs).

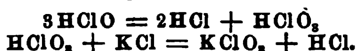
wie V. Schumann[1]) nachwies, der $^1/_{500000}$ Theil einer Secunde, um eine intensive Wirkung zu erzielen, ebenso wirken die brechbarsten Strahlen des Aluminiumfunkens (bis $\lambda = 1852$ Æ) auf Jodsilbergelatine sehr kräftig ein.

E. Klimenko[2]) berichtet über die Reaction, welche bei photochemischer Zersetzung des Chlorwassers in der Anwesenheit von Salzsäure und von Metallchloriden vor sich geht. Er erklärt die Zersetzung des Chlorwassers, welches mit Salzsäure gemischt ist, unter dem Einflusse des Lichtes auf folgende Weise:



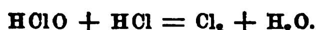
$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO \text{ und } HClO + HCl = Cl_2 + H_2O.$$

Die Reaction in der Anwesenheit der Metallchloride wird durch folgende Formeln ausgedrückt:



$$3HClO = 2HCl + HClO_3$$
$$HClO_3 + KCl = KClO_3 + HCl.$$

Die freie HCl giebt mit der neu entstandenen HClO Folgendes:



$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O.$$

E. Klimenko und W. Rudnizky verbreiten sich über den Einfluſs der Salzsäure und der Metallchloride auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers. Die Versuche wurden mit HCl und folgenden Metallchloriden ausgeführt: $ZnCl_2$, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$. Alle Glasröhren mit den entsprechenden Lösungen wurden dem Lichteinflusse der Sonne ausgesetzt.

Die erhaltenen Resultate kann man, wie folgt, zusammenfassen:

Die Salzsäure und die Metallchloride, die dem Chlorwasser zugesetzt sind, halten die Beendigung der Reaction unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zurück. Während in den Röhren, welche nur Chlorwasser enthalten, eine volle Zersetzung vor sich geht, enthalten die Röhren mit der Mischung von Chlorwasser und HCl oder Metallchloriden noch freies Cl, dessen Quantität sich ändert, je nach dem Salz, welches in der Mischung vorhanden ist. Die Quantität des freien Chlors ist gröſser in der Anwesenheit von Metallchloriden der zweiten Gruppe des periodischen Systems der Elemente als der Metalle der ersten Gruppe und vermindert sich in einer und derselben Gruppe mit der Zunahme des Atomgewichtes des Metalles. Auſserdem bildet sich in Röhren mit Mn und Co: MnO_2 und Cl_2O_3.

G. Lemoine bespricht quantitative Untersuchungen über den chemischen Einfluſs des Lichtes auf die gegenseitige Zerlegung

[1]) Photogr. Arch. 1896. — [2]) Ann. der neuruss. naturf. Gesellsch. 18, Separatdruck. — [3]) Beibl. Ann. d. Phys. u. Chem. 20, 41 (1896).

der Oxalsäure und des Eisenchlorids. Die Untersuchungen behandeln getrennt den Einfluſs der Wärme und den des Lichtes auf die gegenseitige Zerlegung der Oxalsäure und des Eisenchlorids, und führen zu dem Resultate, daſs der chemische Proceſs, der in der Dunkelheit und in der Kälte erst im Verlaufe von Jahren sich abwickelt, einer gewissen geringen Energiezufuhr bedarf, einer Steigerung der Molekularbewegung, um in kürzerer Zeit sich zu vollziehen. Diese Energiezufuhr kann in gleicher Weise durch Wärme und Licht bewirkt werden; wird dieselbe durch Licht bewirkt, so ist die bei dem Proceſs selbst sich entwickelnde Wärme so gering, daſs sie keinen Einfluſs auf die Beschleunigung des Vorganges ausübt, so daſs die Quantität der zersetzten Stoffe als Maſs für die Intensität der benutzten Lichtstrahlen dienen kann und zugleich als Vergleich der Intensität verschiedenfarbiger Strahlen. Ueber die Verwendbarkeit dieser Resultate zur Unterscheidung der verschiedenen Zusammensetzung des Sonnenlichtes in verschiedenen Jahreszeiten ist im Original nachzusehen. Mit elektrischem Lichte lieſsen sich die Beobachtungen nicht ausführen, da die Reactionen dann zu langsam verliefen[1]).

Nach Berridge werden absolut reine Jodsalze (Jodkalium, Jodnatrium, Jodcalcium, Jodzink) durch Licht nicht zersetzt, wohl aber, wenn Cellulose gegenwärtig ist, in welchem Falle sich Jod ausscheidet[2]).

Bach fand, daſs, wenn man durch eine ein- bis fünfprocentige Lösung von Uranacetat einen Strom von CO_2 leitet, während man dieselbe der Wirkung des Lichtes aussetzt, eine Trübung und später ein brauner Niederschlag entsteht, während sich die Flüssigkeit grün färbt. Der Niederschlag geht auf dem Filter rasch in ein Gemenge von Uranhydroxyd und Uranhydroxydul über, Bach meint, daſs sich die Kohlensäure unter diesen Verhältnissen in Formaldehyd und Ueberkohlensäure spalte. Die Entstehung des ersteren unter dem Einflusse des Lichtes aus Kohlensäure wies Bach[3]) nach, indem er Dimethylanilin in schwefelsaurer Lösung unter Durchleiten von CO_2 belichtete; es entsteht Tetradiamidodiphenylmethan, welches von der Verbindung von Dimethylanilin mit Formaldehyd herrührt.

H. Fay beschreibt die Wirkung des Lichtes auf einige organische Säuren bei Gegenwart von Uransalzen[4]). Die Versuche erstrecken sich auf Oxal-, Malon-, Bernstein-, Isobutter-, Wein-, Propion- und Essigsäure.

---

[1]) Ann. chim. phys. (7) **6**, 433; ferner Compt. rend. **120**, 441; s. auch Beibl. Ann. Phys. Chem. **19**, 569, und **20**, 203. — [2]) Beibl. Ann. Phys. Chem. 1896, S. 778. — [3]) Photogr. Arch. 1896, S. 344, 345; aus Compt. rend. **119**, 286. — [4]) Amer. Chem. Journ. **18**, 269—289 (1896).

Uranyloxalat giebt im Lichte einen Niederschlag, dabei wird keine Kohlensäure wohl aber Ameisensäure entwickelt. Ein Versuch, die Bildung dieser letzteren bei Gegenwart von Uransalzen aus Kohlenoxyd und Kohlensäure herbeizuführen, mifslang, es mufs also angenommen werden, dafs dieselbe direct aus Oxalsäure entstanden sein müsse. Uranylsuccinat giebt, wie schon Seekamp nachwies, langsam Propionsäure, Weinsäure bewirkt die Bildung eines grünen Niederschlages, über dessen Zusammensetzung Fay nichts erwähnt.

Im Anschlusse an eine Beobachtung von Wisbar[1]), der aus Buttersäure bei Gegenwart von Uransalzen Propan erhielt, wurde Isobuttersäure untersucht. Ein Gemisch von Uranylnitrat und Isobuttersäure entwickelt im Lichte rasch Gas, welches aus gleichen Volumen Propan und Kohlendioxyd besteht. Das Uranylnitrat erleidet dabei eine Veränderung, welche nicht näher untersucht wurde. Noch rascher kann Propionsäure in CO_2 und Aethan zersetzt werden, während Essigsäure nur sehr langsam CO_2 und Methan bildet. Ameisensäure scheint nicht zerlegt zu werden.

Die vorstehend beschriebenen Erscheinungen sind der Hauptsache nach als katalytische Spaltungen der betreffenden Säuren aufzufassen, z. B. $C_2H_5COOH = C_2H_6 + CO_2$, nur nicht als Oxydationswirkungen, wie man vermuthen sollte.

Chloroform zersetzt sich im Lichte wahrscheinlich durch Oxydation. L. Allein zeigte, dafs Schwefel selbst in sehr geringer Menge diese Zersetzung zu verhindern vermag. Datt erklärt dies dadurch, dafs der Schwefel der Oxydation des Chloroforms selbst entgegenwirke[2]).

Ueber die Subsalze des Silbers schreibt C. H. Bothamley[3]).

Ueber die Bildung von Indigo aus Benzylidenorthonitrophenon im Lichte, welche C. Engler und K. Dorant beobachteten, wurde schon im vorigen Jahre berichtet[4]).

Nach Dr. J. Biehringer[5]) ist das Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd ungemein empfindlich gegen Tageslicht, insbesondere gegen directes Sonnenlicht. Tränkt man Filtrirpapier bei Lampenlicht mit der vollständig farblosen Lösung des Körpers in Petroleumbenzin, legt auf dasselbe eine zum Theil mit schwarzem Papier beklebte Glasplatte und setzt dann das Ganze der Sonne aus, so werden die belichteten Stellen augenblicklich roth gefärbt, während die beschatteten farblos bleiben. Auch die krystallisirte

---

[1]) Liebig's Ann. 262, 232. — [2]) Pharm. Journ. 1896, S. 249. — [3]) „Photography", Mai 1896. — [4]) Jahrb. 5, 513. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 54, 230. und 254.

Substanz unterliegt am Sonnenlichte einer solchen Röthung, ohne indessen dabei selbst nach wochenlangem Stehen merkbar an Gewicht zuzunehmen. — Die Monosulfosäure des Tetramethyldiamidodioxytriphenylmethan ist in geringem Grade gegen Licht empfindlich.

R. Namias verbreitet sich über photochemische und thermochemische Betrachtungen[1]).

Als Farbstoffe für die Zwecke der Herstellung von Dreifarbendiapositiven[2]) verwendet Selle Erythrosin (neutrale Lösung), Naphtolgelb S und Echtgrün spritlöslich (saure Lösung) in Concentrationen von 1 : 2000 bis 4000.

Marguery[3]) empfiehlt zu diesem Zwecke für Roth: Carmin (ammoniakalische Lösung) für Gelb: Pikrinsäure (concentrirte Lösung), für Blau: Methylenblau.

Betreffend die Joly'sche Methode zur Wiedergabe der natürlichen Farben auf photographischem Wege, über welche wir im Vorjahre berichtet haben[4]), sei hier noch bemerkt, dafs Joly sein Farbenfilter jetzt dadurch herstellt, dafs er Seidenfäden in den Grundfarben färbt und neben einander auf einen flachen Rahmen wickelt, worauf er dieses „Gewebe" (?) auf einer Glasplatte mit Eiweifs befestigt, wodurch sehr gleichmäfsige wirksame Lichtfilter erhalten werden[5]).

In Amerika tauchte ein angeblich neues Verfahren der Photochromie auf, welches Mc Donough erfunden haben wollte. Es erwies sich bei genauerer Prüfung als das vor zwei Jahren entdeckte Joly'sche Verfahren[6]).

Ueber Photographie in Farben mittelst Ersatz des Silbers der Photographien durch organische Farben schrieb G. A. Richard[7]). Nach demselben erhielt man unter Anwendung des Verfahrens von Ducos du Hauron Negative, welche den drei Grundfarben entsprechen. Diese werden auf drei Bromsilbergelatineplatten copirt und auf jedem der drei Positive wird das Silber durch eine der den drei Aufnahmen entsprechenden Farben Roth, Gelb oder Blau ersetzt. Dieser Ersatz erfolgt dadurch, dafs man das reducirte Silber in ein Salz verwandelt, welches den Farbstoff fixirt. Das gebeizte Positiv hält den Farbstoff nur an den Stellen zurück, die vorher schwarz waren, proportional der Intensität der Schwärzung. Ein zweites Verfahren besteht darin, das Silber in ein Salz zu verwandeln, welches mit organischen Stoffen unter Bildung eines Farbstoffes reagirt. Welche Silbersalze für den einen oder anderen Zweck dargestellt, und

---

[1]) Gazz. chim. ital. 36, 35—52. — [2]) Siehe unser Referat Jahrg. 5, 542 (1896), dieses Jahrb. — [3]) Eder, Jahrb. f. Photogr. f. 1897. — [4]) Siehe unser Referat 5, 542 dieses Jahrbuches. — [5]) The Optician, April 1896. — [6]) Photogr. Rundsch. 1896, S. 382. — [7]) Compt. rend. 122, 609—611.

welche Farbstoffe durch sie fixirt und gebildet werden sollen, wird vom Verf. nicht angegeben. Von den Positiven wird eines auf Glas hergestellt, das zweite gleichfalls auf Glas, aber als Spiegelbild des ersten, so daſs man die beiden mit der Schicht gegen einander legen muſs, wenn die beiden Bilder zusammenfallen sollen. Zwischen die Glasplatten kommt das dritte Positiv, welches auf einer Film hergestellt wird. Die Bromsilbergelatineplatten sind die gewöhnlichen Präparate des Handels. Jedes von den drei Negativen oder Positiven ist unabhängig von den anderen und kann nach Bedarf verstärkt oder geschwächt werden, ohne daſs es nöthig ist, wenn eines von den drei Bildern zu stark oder zu schwach erscheint, die ganze Reihe der Operationen zu wiederholen.

Bezüglich der Verwendung von Röntgen's Entdeckung einer neuen Art von Strahlen, welche wir in diesem Jahrbuche [1]) besprochen haben, sind viele Fortschritte zu verzeichnen, indem durch Verbesserung der Apparate einerseits und umfassende Versuche mit den verbesserten Röhren andererseits es gelungen ist, das Verhalten der Röntgenstrahlen zu verschiedenen Körpern klarzulegen. Diese Entdeckung spielt heute in der Medicin, speciell in der Chirurgie, bereits eine Rolle.

Von Verbesserungen der Apparatik ist in erster Linie die Einführung von Hittorf'schen Röhren mit sogenannter „Antikathode" zu erwähnen. Während man früher nämlich die Kathodenstrahlen auf die der Kathode gegenüber befindliche Rohrwand auffallen lieſs, führte Röntgen [2]) einen unter einem Winkel von ca. 45° C. gegen die Rohraxe geneigten Platinspiegel in die Röhre ein, auf den die von der Kathode ausgehenden Strahlen auftreffen und sich in Röntgenstrahlen umsetzen, welche normal zum Spiegel (Antikathode nach Thompson genannt) von diesem ausgehen. Eine weitere Verbesserung erfuhren diese Rohre durch Verwendung von Glasflüssen, welche für die Röntgenstrahlen sehr durchlässig sind (Boratgläser) [3]).

Eder und Valenta prüften verschiedene Vacuumröhren zur Erzeugung von X-Strahlen und fanden, daſs die Röhren mit Antikathoden sowohl an Helligkeit wie Bildschärfe den älteren einfachen Vacuumröhren entschieden überlegen sind [4]).

Für die Zwecke der ocularen Beobachtung verwendet man Fluorescenzschirme, d. h. aus starkem Zeichenpapier oder Carton gefertigte Blätter, welche auf einer Seite mit einer geeigneten Masse, die Röntgenstrahlen in Fluorescenz umzusetzen, gleich-

[1]) Jahrb. 5, 539. — [2]) Siehe Röntgen, 2. Abhandlung, Würzburg 1896. — [3]) Sehr gute solche Rohre erzeugen Greiner und Friedrich in Stützerbach und Frister in Berlin. — [4]) Photogr. Corresp. 1896.

mäſsig überzogen sind. Man verwendet hierzu grob gepulverten Fluſsspath, Scheelit, künstlich hergestellten wolframsauren Kalk[1]), Uranylfluorammonium, Kaliumplatincyanid und Baryumplatincyanür. Dieser letztere Körper besitzt die Eigenschaft, unter dem Einflusse der Röntgenstrahlen zu leuchten, in hohem Grade und eignet sich ein von Kahlbaum in Berlin eigens für diesen Zweck hergestelltes Präparat für die Erzeugung von Fluorescenzschirmen besonders gut.

Man kann diese Schirme auch mit Vortheil zur Verstärkung der photographischen Wirkung benutzen, indem man die Platten (oder besser Films) Schicht an Schicht auf den Schirm legt und durch die Glas- oder die Collodionschicht exponirt[2]).

Zum gleichen Zwecke empfiehlt Ch. Henry[3]) phosphorescirendes Zinksulfid; am besten eignet sich aber das Kahlbaum'sche Baryumplatincyanür unter Verwendung von Erythrosinbadeplatten, welche für das grüne Fluorescenzlicht sehr empfindlich sind (Gädicke[4]).

Die Wellenlänge der X-Strahlen wurde von B. Walter[5]) als höchstens gleich 0,000001 mm bestimmt, während L. Fromm[6]) dieselbe = 0,000014 mm angiebt. Die Geschwindigkeit der X-Strahlen ist nach J. J. Thomson[7]) 1000mal geringer als jene des Lichtes.

Ueber die Durchlässigkeit von verschiedenen Körpern liegen auſser der in den Originalabhandlungen von Röntgen angeführten Daten Versuche von Eder u. Valenta (a. a. O.), Dr. C. Doelter u. A. vor. Eine übersichtliche heliographische Tafel über die Durchlässigkeit verschiedener Körper enthält das citirte Werk von Eder und Valenta. Das Verhalten von Mineralien beschreibt Dr. C. Doelter[8]).

Maurice Meslans berichtet über den Einfluſs der chemischen Natur der Körper auf ihre Durchlässigkeit für die Röntgenstrahlen. Verf. legt der Akademie eine Reihe von Photogrammen vor, welche er unter Anwendung der verschiedensten Objecte erhalten hat. Die noch unvollständigen Resultate erlauben schon einige Schlüsse. Besonders eingehend wurden die Kohlenstoffverbindungen untersucht. Alle Kohlenstoffverbindungen, welche auſser C nur gasförmige Elemente (H, O, N)

---

[1]) Edison erzeugt denselben durch Glühen von Kochsalz, wolframsaurem Natron und Chlorcalcium und Auslaugen des Gemisches mit Wasser, wobei ein krystallinischer Rückstand erhalten wird (Photogr. Wochenbl. 1896, S. 205). — [2]) Siehe Eder u. Valenta, Photographie mit Röntgenstrahlen 1896, in Commission bei W. Knapp, Halle a. S. — [3]) Compt. rend. 122, 312—319 (1896). — [4]) Photogr. Wochenbl. 1896, Nr. 16. — [5]) Beibl. Ann. Phys. Chem. 1896, S. 713. — [6]) Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wissensch., München 1896. — [7]) Photography 1896, p. 199. — [8]) Eder's Jahrb. f. Photogr. u. Reproductionsverfahren f. 1897, S. 110.

enthalten, sind sehr durchlässig, aber je nach ihrer chemischen Function verschieden. Diamant, Graphit, Anthracit, Zuckerkohle gaben ein schwaches Bild, wie Holz oder Paraffin, S, Se, P, J dagegen geben sehr kräftige Bilder. Organische Verbindungen, wie Ester, Säuren, Stickstoffverbindungen, werden leicht von den Strahlen durchdrungen, die Einführung eines Mineralelementes, wie J, Cl, F, S, P, bewirkt eine grofse Undurchlässigkeit, Jodoform ist sehr undurchlässig, Alkaloidsulfat desgleichen, während die Alkaloide, Pikrinsäure, Fuchsin, Harnstoff durchlässig sind. Phtalylfluorid ist undurchlässiger als Phtalsäure, obwohl das Molekulargewicht fast gleich ist. Metallsalze haben eine mit der Natur des Metalles und der Säure wechselnde grofse Undurchlässigkeit. Diese Resultate werden durch die bereits vorliegenden Photographien von Körpertheilen und kleinen Thieren bestätigt. Die Muskeln, welche nur aus C, O, H, N bestehen, sind durchlässig, die mineralische Bestandtheile führenden Knochen dagegen nicht.

E. Sehrwald untersuchte das Verhalten der Halogene gegen Röntgenstrahlen; Chlor, Brom und Jod sind für sich wenig durchlässig für Röntgenstrahlen, ebenso ihre chemischen Verbindungen, z. B. Chloroform, Bromoform. Cyan ist jedoch leicht durchlässig, ebenso alle organischen Verbindungen, welche Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthalten; nur Stickstoff absorbirt einen etwas gröfseren Antheil der Strahlen. Sehrwald glaubt, dafs die Schatten, welche thierische Weichtheile werfen, neben dem Eisengehalt des Hämoglobins und den Alkalimetallen, besonders ihrem Chlorgehalte zuzuschreiben sind. Phosphor, Schwefel, noch mehr aber Arsen und Antimon geben starken Schatten; wenig dagegen das Bor. Schwefelkohlenstoff läfst wenig X-Strahlen durchtreten; Natrium ist durchlässiger als Kalium oder Calcium. Das Crookes'sche Radiometer wird durch Röntgenstrahlen nicht in Umdrehung versetzt (Unterschied von Wärme- und Lichtstrahlen), sondern die Aluminiumflügel werden nur so weit gedreht, bis der zunächststehende der Kathode genau gegenübersteht, in Folge der Polarisation, welche die Kathode auf das Aluminium ausübt[2]).

Quantitative Angaben über die Durchlässigkeit verschiedener Körper gegenüber den Röntgenstrahlen machen Battelli und Garbasso im „Bolletino della Soc. fotograf. italiana" (auch Revue Suisse de Photograph. 1896, p. 87). Dieselben geben eine Tabelle der Durchlässigkeit verschiedener Substanzen gegen Röntgenstrahlen, indem sie die Durchlässigkeit des Wassers = 1 setzen.

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. d. Science **122**, 309—311 (Nancy École de Pharmacie). — [2]) Chem. Centralbl. **2**, 771 (1896).

Substanzen	Durchlässigkeit	Substanzen	Durchlässigkeit	Substanzen	Durchlässigkeit
Tannenholz . . .	2,21	Koks	0,48	Palladium	0,053
Nussholz	1,50	Leim	0,48	Quecksilber	0,044
Paraffin	1,12	Schwefel	0,47	Gold	0,030
Kautschuk	1,10	Bleipflaster . . .	0,40	Platin	0,020
Wachs	1,10	Aluminium . . .	0,38	Aether	1,37
Stearin	0,94	Speckstein	0,35	Petroleum	1,28
Carton	0,80	Glas	0,34	Alkohol	1,22
Ebonit	0,80	Kreide	0,33	Amylalkohol . . .	1,20
Horn	0,80	Antimon	0,126	Olivenöl	1,12
Wolltuch	0,76	Zinn	0,118	Benzol	1,00
Celluloid	0,76	Zink	0,116	Wasser	1,00
Fischbein	0,74	Eisen	0,101	Salzsäure	0,86
Seide	0,74	Nickel	0,095	Glycerin	0,76
Baumwolle	0,70	Messing	0,093	Schwefelkohlenstoff	0,74
Harte Holzkohle .	0,63	Cadmium	0,090	Salpetersäure . . .	0,70
Stärke	0,63	Kupfer	0,084	Chloroform	0,60
Zucker	0,60	Wismuth	0,075	Schwefelsäure . .	0,50
Knochen	0,56	Silber	0,070		
Magnesium	0,50	Blei	0,055		

Eine Art Photometer für Intensitätsmessungen von X-Strahlen construirte H. Hinterberger[1]; es besteht aus einer Anzahl über einander gelegter Aluminiumplatten verschiedener Stärke. Ein solches Instrument bringt auch Reynold u. Brouson in Leeds in Form eines stufenweise abgedrehten massiven Aluminiumstückes in den Handel[2].

In der Technologie der Sprengstoffe findet die Photographie neuester Zeit Anwendung zur Untersuchung des Blitzes der bei der Explosion auftritt und je nach der Ladung und der Natur des Sprengstoffes sehr verschieden ist. In dieser Beziehung stellte A. Siersch[3] Untersuchungen an und gab seiner Arbeit eine Anzahl Abbildungen im Lichtdruck bei, welche die Resultate sehr gut illustriren. Bekanntlich sind viele Sprengtechniker der Ansicht, dafs die Intensität der Wirkung eines Sprengmittels zur Gröfse des Blitzes bei der Explosion im umgekehrten Verhältnisse steht. Ueber die Gestalt und Gröfse des Blitzes giebt die Photographie Aufschlufs; die Bilder wurden in dunklen Nächten hergestellt, indem eine mit dem betreffenden Sprengstoff gefüllte Patrone an Stelle eines Lichtes, welches zur Einstellung der Camern gedient hatte gebracht und elektrisch zur Explosion gebracht wurde. Bei Prüfung von Sprengstoffen für

[1]) Photogr. Corresp. 1896. — [2]) Eder's Jahrb. f. 1897. — [3]) Photogr. Journ. 1896.

Geschütze erfolgte die Zündung in einer Stahlkanone; es wurde das Objectiv auf die Mündung, welche ca. 180 cm von der Camera befindlich war, eingestellt und das Geschütz abgefeuert.

Auf dem Gebiete der Spectralanalyse wurden von verschiedenen Forschern Untersuchungen der Spectren der Elemente und Verbindungen vorgenommen. Zu diesem Zwecke wird heute fast allgemein die photographische Untersuchungmethode angewendet. Im Ultraviolett ist sie überhaupt die einzig mögliche und im sichtbaren Theile diejenige, welche ein exactes Arbeiten (durch Ausmessung des Negativs) sehr erleichtert.

Rowland veröffentlichte eine Tabelle der Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum und einiger Elemente, welche Wellenlängenmessungen gröfster Genauigkeit enthält und „Standards" bildet, auf welche sich andere Forscher beziehen (Astrophysical Journ.). Rowland und Tatnell untersuchten das Bogenspectrum von Bor, Beryll, Germanium, Platin und Osmium (Concavgitter, photographische Methode). Henry Crewe publicirte photographische Abbildungen der Spectren von Zink und Aluminium. Kayser und Runge, sowie Crewe und Tatnell studiren das Kupferspectrum [1]), Hartley fand, dafs die Wasserstofflinien α und β durch die Hitze im Bessemer-Converter entstehen können, und Rowland fand, dafs die H-Linie γ im elektrischen Flammenbogen entstehen kann [2]).

Die Untersuchung des Heliums und Argons beschäftigt die Spectralanalytiker (Ramsay, Crookes, Lockyer, Runge und Paschen, Kayser u. A.). Am eingehendsten befafsten sich Eder und Valenta mit den verschiedenen Spectren des Argons (Denkschriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien 1896, mit heliographischen Tafeln der Argonspectren, der ersten publicirten Spectrumphotographien dieser Art). Eder und Valenta fanden aufser den zwei bekannten, dem „rothen" oder ersten, dann dem „blauen" oder zweiten Argonspectrum (nach Crookes) noch ein drittes („weifses") Argonspectrum und untersuchten die schwierig zu ermittelnden Polspectren des Glimmlichtes am positiven und negativen Pole, wobei es sich zeigt, dafs das Glimmlicht nirgends mit dem Capillarlicht der Vacuumröhren correspondirt; dadurch wird die Hypothese Wüllner's, dafs das Capillarlicht eine Summe des schwachen Lichtes im weiten Theile der Röhre (Glimmlicht) ist, hinfällig. Ferner entdeckten die Genannten ein für die Spectralanalyse principiell höchst wichtiges Phänomen, indem im „dritten" Argonspectrum einzelne Liniengruppen in

[1]) Astrophys. Journ. 1, 84 und 438. — [2]) Sturmey, Photogr. Annual 1895, p. 289; 1896, p. 273.

Coïncidenz mit Linien des ersten und zweiten Argonspectrums bleiben, andere aber eine Verschiebung gegen Roth erleiden, d. h. eine Aenderung der Wellenlänge um $^1/_2$ bis 1 Angström'sche Einheit erfahren, was lediglich durch den Gasdruck, die Art der elektrischen Erregung und die Temperatur bedingt ist.

Es ist zu bemerken, dafs dem Doppler'schen Principe zufolge sich die Wellenlänge des Lichtes entsprechend ändert, wenn der leuchtende Körper sich mit einer Geschwindigkeit, die nicht verschwindend klein ist zu der des Lichtes, dem Beobachter nähert oder sich von ihm entfernt. Man zieht (durch Umkehrung dieses Satzes) aus der mehrfach beobachteten Verschiebung von Spectrallinien bei astrophysikalischen Beobachtungen Schlufsfolgerungen, indem man annimmt, dafs entsprechend der Verschiebung der Spectrallinie eine Bewegung der Lichtquelle in der Richtung der Sehlinie erfolgt sei. Dieser Rückschlufs wird nun seine allgemeine Gültigkeit nicht mehr behalten dürfen, weil Eder und Valenta nachgewiesen haben, dafs Aenderungen der Wellenlänge auch durch innere Spectralphänomene (unabhängig von einer Bewegung der Lichtquelle) verursacht werden können.

Exner und Haschek setzten ihre Publicationen über „die ultravioletten Funkenspectren der Elemente" fort; die Abhandlung [1]) enthält fünf heliographische Tafeln, welche die Dispersion und Definition des von ihnen benutzten Gitters gut zur Anschauung bringen.

Baldwin stellt photographische Studien über die Spectren des Flammenbogens in seinen verschiedenen Theilen an, sowohl in der Längs- als Querrichtung; die Spectren sind in verschiedenen Schichten wesentlich verschieden [2]). Thiele in Kopenhagen macht eine Mittheilung über den Serienbegriff der Spectroskopie durch die Zerlegung des Bandenspectrums des Kohlenstoffs [3]).

Eine neue Art von Collodion liefs sich Michaelis [4]) in Amerika patentiren. Derselbe verwendet zur Auflösung des Pyroxylins anstatt Aether und Alkohol Gemische von Methyläther und Holzgeist.

Sanger Shephard [5]) empfiehlt ungewaschenes Bromsilbercollodion zur Herstellung von Diapositiven für Photogravüre. A. Man löst 250 Grains Silbernitrat in $2^1/_2$ Drachmen Wasser und fügt $2^1/_2$ Unzen absol. Alkohol zu. B. 50 Grains Pyroxylin, 5 Unzen Aether

[1]) Ber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. 1896, math.-naturw. Classe 105, 589 f. — [2]) Beibl., Ann. Phys. Chem. 1896, S. 774. — [3]) Chem.-Ztg. 1896, S. 1006. — [4]) Anthony's Photogr. Bull. 1896, p. 169. — [5]) Brit. Journ. of Photogr. 1896, p. 396.

werden mit der Lösung A. vermischt, dann C. eine Lösung von 200 Grains Zinkbromid in $2^1/_2$ Unzen Alkohol zugesetzt. Damit werden die Glasplatten überzogen, nach dem Erstarren in Wasser getaucht, bis die Fettstreifen verschwunden sind, nafs belichtet und mit dem Brooks'schen Ammoniak-Pyrogallol-Entwickler hervorgerufen. Als Verstärker dient der Silber- oder Bleiverstärker.

In der Trockenplattenfabrikation ist man neuester Zeit bestrebt, solche Platten für die Zwecke der Autotypie herzustellen; wozu bis heute sowohl in Amerika als in Europa zumeist das nasse Verfahren benutzt wird, welches gestattet, glasklare Negative mit vorzüglicher Deckung herzustellen, während dies mit den gewöhnlichen Trockenplatten nicht leicht möglich ist.

Für Autotypie geeignete Trockenplatten stellen V. Turati in Mailand, Brunner und Hauser in Winterthur, Carbutt in Philadelphia und die Britannica Works Comp. in London her[1]). Diese Platten sind im Allgemeinen viel unempfindlicher, als gewöhnliche Gelatineplatten, aber doch noch empfindlicher, als nasse Collodionplatten.

Die Empfindlichkeit der Emulsionen für Trockenplatten läfst sich durch die Anwendung verschiedener Zusätze bei der Bereitung erhöhen[2]). Nach Debenham[3]) ist es nothwendig, wenn man hochempfindliche Emulsionen herstellen will, mit einem grofsen Ueberschusse von Bromkalium (die doppelte Menge des zur Fällung des Silbernitrates erforderlichen Salzes) zu arbeiten.

Wellington bringt „Films" in den Handel, welche auf einer Papierunterlage befestigt sind, von der man dieselben beim Fertigstellen der Bilder trennen kann. Die exponirten Films werden nach dem Entwickeln, Fixiren und Waschen einer Gerbung der Gelatineschicht unterzogen indem man dieselben mit einer Flüssigkeit, bestehend aus

Formalin (40 procentige Formaldehydlösung) . . .	3	Thle.
Glycerin	2	„
Ammoniak	1	„
Wasser	16	„

behandelt, dann auf Glas aufquetscht und abzieht. — Das Ammoniak hat den Zweck, das Adhäriren der Gelatineschicht am Glase zu ermöglichen. Wellington's „Rollfilms" bestehen aus Barytpapier, welches mit Sandaraclösung, dann mit nach dem Trocknen gegerbter Gelatine und einer Celluloidschicht überzogen ist, auf welche die Emulsion gegossen wurde. Die Film löst sich von der

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1897. — [2]) Siehe unser Referat in diesem Jahrbuch 5, 544. — [3]) Photogr. Centralbl. 1896, S. 231.

Sandaracschicht leicht ab, wenn man sie auf eine Walze und auf eine andere das Papier aufrollt. Das Papier kann wieder verwendet werden [1]).

Ueber die **Schirmwirkung der Sensibilisatoren** schreibt Dr. G. **Eberhart** [2]). Die Ursache der Abweichung in der Uebereinstimmung des Absorptionsspectrums des gefärbten Bromsilbers und seiner photographischen Wirksamkeit ist in der Schirmwirkung der betreffenden Farbstoffe zu suchen, welche nicht nur das Bromsilber, sondern auch das Medium (Gelatine oder Collodionschicht der Platten) färben. **Eberhart** schlägt vor, um diese Unannehmlichkeit zu umgehen, das Bromsilber aus der angeführten Emulsion durch Auscentrifugiren zu entfernen und in einem frischen ungefärbten Bindemittel zu vertheilen.

Der genannte Autor untersuchte ferner eine grofse Reihe von Farbstoffen auf ihre sensibilisirende Wirkung für Bromsilbergelatineplatten [3]). Es wurden folgende Farbstoffe geprüft [4]): A. **Blaue Farbstoffe**: Thioninblau nach Professor **Ehrlich**, Maxim. D $^1/_2$ C bis B.; Benzoreinblau (By), Maxim. C bis a; Türkisblau G (By), Maxim. C bis B; Türkisblau BB (By), Maxim. C bis B und bei D; Blau, grünl. spritl. (H), Maxim. um D; Reinblau, doppelt conc. (H) desgl.; Opalblau (H), Maxim. D bis D $^1/_2$ E; Seidenblau, grünl. (H), Maxim. D bis E; Wasserblau 3 B (By), Maxim. bei D bis E; Methylblau M 6 B (H), Maxim. bei D; Bleu de Lyon (Sch.), Maxim. bei D sehr schmal; Victoriablau BS (Ba) und B (H), Maxim. C bis C $^1/_2$ D; Spritblau, grünl. (By), Maxim. bei D; Ketonblau G (H), Maxim. zwischen C und D; Reinblau (Ba), Maxim. zwischen D und E; Säureblau (Ba), Maxim. C und bei C $^1/_2$ D bis E; Firnblau (Ba), Maxim. um C; Cyanin B (H), Maxim. um C; Indophenol, Maxim. zwischen D und E; Druckblau, spritl. (C), Maxim. B bis B und D bis D $^1/_2$ E; Echtblau RP (Be), Maxim. E $^2/_3$ D und A bis B; Echtblau, extra grünl. (H), Maxim. D $^1/_2$ E und C bis D; Echtblau 5 B (H), Maxim. bei D; Echtblau G, extra (H), Maxim. zwischen B und D und D und E. **Indulinfarbstoffe**: A (B), Maxim. C bis D und D bis D $^1/_2$ E; Indulin, grünl. u. 6 B (By), Maxim. D $^1/_2$ E; Indulin 2 N, grünl. (H) (M), Maxim. bei D $^1/_2$ C; Indulin (L), Maxim. C bis D und D bis D $^1/_2$ E; Bleu Coupier (Sch), Maxim. D bis D $^1/_2$ E.

---

[1]) Amat. Photogr. 1896, S. 414. — [2]) Photogr. Rundsch. 1896, 4. H. — [3]) Photogr. Corresp. 1896, S. 116. — [4]) Im folgenden Auszuge bedeutet (By) Farbwerke, vorm. Bayer in Elberfeld, (Be) Berl. Actiengesellsch. f. Anilinfabrikation, (C) L. Cassella u. Comp., Frankfurt a. M., (D) Durand, Huguenin u. Comp., Hüningen im Elsafs., (H) Höchster Farbwerke, (L) Farbwerke, vorm. Leonhardt in Mühlheim, Hessen, (Ba) Badische Anilin- und Sodafabriken, (M) J. Merck in Darmstadt, (Sch) Dr. Schuchardt in Görlitz. — Die Bezugsquellen der Präparate.

Von 20 Proben von Nigrosinen, welche Eberhart untersuchte, zeigten fast alle Sensibilisirungsmaxima. Für die Praxis von Werth dürften folgende Nigrosine sein: Nigrosin (M), spritl., Maxim. A bis a und zwischen C und B (Verdünnung des Bades 1:26000); Nigrosin G (L), Max. C bis $C^1/_2$ D, D bis $D^1/_2$ E, und bei b (Verdünnung 1:25000 1 procentiges Ammoniakvorbad) Nigrosin spritl. (By), Maxim. a bis A, C bis B und $C^1/_2$D und insbesondere das Nigrosin B (By), Maxim. $C^1/_2$D, a, D bis $D^1/_2$E, C bis B und über b (Bad: 3 ccm Farbstofflösung 1:800, 1 ccm Ammoniak und 100 ccm Wasser; Vorbad: Ammoniak 1 ccm auf 100 ccm Wasser, die Platten verbleiben eine Minute im Bade).

Untersucht wurden ferner eine Anzahl von Alizarinfarbstoffen von denen das Alizarinblaubisulfit (D, H, Sch.) die besten Resultate ergab.

Von Acridinfarbstoffen untersuchte Eberhart die bereits von Eder und Valenta studirten Farbstoffe Acridinorange NO und B (L), ferner Acridinscharlach 3 R, Maxim. zwischen D und E und bei E Acridinroth 3 B und Pyronin, welches seiner Zeit von Weifsenberger [1]) näher untersucht wurde.

Aufser diesen Farbstoffen wurden untersucht: Diaminroth 3 B (L), Maxim. um D; Diamin 2 B (L), Maxim. um D; Azoeosin (By) mit $AgNO_3$, Maxim. D bis E; Rhodulinroth und Violett ergaben schwache Bänder; Dinitroresorcin (Chlorin) (D), Maxim. $E^2/_3$ D; Tartrazin (Ba), Maxim. D bis E; Safrosin (Sch.), Maxim. $D^1/_2$E; Echtgrün und Chinagrün (By), Maxim. um C; Azingrün (L), Maxim. A bis B; Echtneutralviolett C, Maxim. C bis D. Gute Resultate wurden mit Merk's Pyoctanin bei Verwendung von Lösungen (1:500), 0,5 ccm, 1 bis 2 ccm Ammoniak mit 100 ccm Wasser unter Anwendung eines 1 procentigen Ammoniakvorbades erhalten; man erhält ein kräftiges Maximum von C bis D, ein zweites bei b und ein drittes bei $E^1/_3$D. Das Methylviolett dürfte einen Ersatz für Cyanin abgeben.

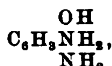
Dr. Andresen stellte Versuche über die Verwendbarkeit des Phenylhydrazins als Entwickler für Gelatinetrockenplatten an, bei denen sich dieser Körper als sehr minderwerthig erwies, indem die damit entwickelten Bromsilbergelatineplatten eine aufserordentliche Neigung zur Schleierbildung zeigten. Nur auf Chlorsilbergelatineplatten gelang es, leidlich gute Bilder damit herzustellen, was übrigens schon Eder bei seinen ersten Versuchen auch gefunden hatte.

Die kräftigen Reductionswirkungen, welche dem Phenylhydrazin innewohnen, veranlafsten Andresen, einige Derivate desselben in

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1894, S. 513.

der gleichen Richtung zu untersuchen. Die Versuche, welche er gemeinschaftlich mit Dr. Schulthefs vor etwa zwei Jahren ausführte, ergaben ebenfalls ausschliefslich negative Resultate, so dafs er zu der Annahme neigt, dafs auf diesem Wege wirklich gute Entwickler für Bromsilbergelatine nicht anzutreffen sind. Die folgenden Mittheilungen beanspruchen daher nur ein theoretisches Interesse.

Oxyphenylhydrazin $C_6H_4\begin{cases}(1)OH\\(4)NH-NH_2.\end{cases}$ Der Körper ist isomer mit dem Amidol



$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\NH_2,\\NH_2\end{matrix}$$

sein Verhalten gegen Bromsilbergelatine jedoch ein völlig abweichendes. Die reducirenden Eigenschaften der Verbindung werden zwar, wie beim Amidol (Diamidophenol), schon durch die neutralen schwefligsauren Salze geweckt; während jedoch das Amidol mit 10 Theilen dieses Salzes 1:200 in Wasser gelöst, auf einer im Warnerke-Sensitometer belichteten Bromsilbergelatineplatte 25 Grad W. bei tadelloser Klarheit und Gradation entwickelte, resultirte bei der neuen Verbindung unter denselben Umständen ein dünnes, verschleiertes, gelb gefärbtes Bild. Durch Zugabe beträchtlicher Mengen Bromkalium gelang es, die Neigung zur Schleierbildung etwas zu beheben, doch nahm dann die Gelbfärbung so bedeutend zu, dafs an eine Verwendung der Substanz als Entwickler nicht gedacht werden konnte.

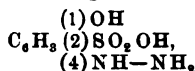
Amidophenylhydrazin $C_6H_4\begin{cases}(1)NH_2\\(4)NH-NH_2\end{cases}$ giebt mit neutralen, schwefligsauren Salzen ebenfalls dünne verschleierte Bilder.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung einer Oxyphenylhydrazinsulfosäure



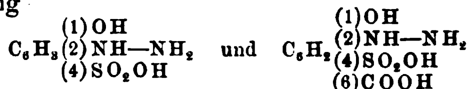
$$C_6H_4\begin{matrix}(1)OH\\(4)NH-NH-SO_2OH\end{matrix}$$

wirkt mit neutralen schwefligsauren Salzen nicht, mit kohlensauren Alkalien dünn und schleierig hervorrufend. Ganz analog verhält sich die isomere Verbindung von der Zusammensetzung



$$C_6H_3\begin{matrix}(1)OH\\(2)SO_2OH,\\(4)NH-NH_2\end{matrix}$$

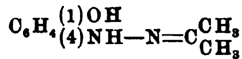
während die ebenfalls untersuchten Hydrazinderivate von der Zusammensetzung



$$C_6H_3\begin{cases}(1)OH\\(2)NH-NH_2\\(4)SO_2OH\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_2\begin{cases}(1)OH\\(2)NH-NH_2\\(4)SO_2OH\\(6)COOH\end{cases}$$

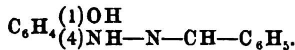
selbst mit kaustischen Alkalien kein Entwickelungsvermögen zeigten.

Weiter wurde eine Verbindung



geprüft. Die Löslichkeitsverhältnisse der Substanz erforderten die Verwendung kaustischer Alkalien, welche damit kräftig reducirende Lösungen gaben, doch tritt vorzeitige Verschleierung beim Entwickeln ein. Nach Zugabe gröfserer Mengen Bromkaliumlösung wurden jedoch leidlich klare Bilder erhalten.

Noch ungünstiger verhielt sich ein Hydrazinderivat von der Zusammensetzung



Wenn man mit den Ergebnissen dieser Versuche die Erfahrungen in Zusammenhang bringt, welche mit dem Phenylhydroxylamin, $C_6H_5NH—OH$, von Lumière und Seyewetz erhalten worden sind (der Verf. unterzog diese Substanz ebenfalls einer gründlichen Prüfung, unmittelbar nachdem Dr. Wohl dieselbe zum Patent angemeldet hatte, und fand, dafs das Phenylhydroxylamin zwar ein sehr bedeutendes Reductionsvermögen besitzt, zum Entwickeln klarer Bilder auf Bromsilbergelatineplatten jedoch noch weniger brauchbar ist, wie das Phenylhydrazin), so möchte man den Schlufs ziehen, dafs die Gruppen, welche das Entwickelungsvermögen einer Verbindung in erster Linie bedingen (OH und NH_2), um einen guten Entwickler für Bromsilbergelatine zu liefern, direct am Kern der Verbindung angelagert sein müssen, wofür wir in dem p-Phenylendiamin $C_6H_4\left\{\begin{matrix}(1)NH_2\\(4)NH_2\end{matrix}\right.$, dem Hydrochinon $C_6H_4\left\{\begin{matrix}(1)OH\\(4)OH\end{matrix}\right.$ und dem p-Amidophenol $C_6H_4\left\{\begin{matrix}(1)NH\\(4)NH_2\end{matrix}\right.$ die einfachsten Repräsentanten haben.

Nach Dr. J. Biehringer reducirt Dimethyl-m-amidophenol ammoniakalische Silberlösung, während nach den Ausführungen von Dr. Andresen nur Verbindungen der o- und p-Reihe diese Eigenschaft besitzen sollen.

Aus Chininsulfat erhält man nach Edwin Ackermann[3]) durch Behandeln mit Zinkstaub und Wasser bei 100° C im zugeschmolzenen Rohre durch 10 Stunden eine Flüssigkeit von stark reducirenden Eigenschaften, welche das latente photographische Bild klar und scharf hervorzurufen vermag.

Verschiedene Autoren haben den Zusatz von Formaldehyd zu alkalischen Entwicklern behufs Gerbung der Gelatineschicht

---

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 62; siehe auch dieses Jahrb. 1895, S. 595. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 54, 222. — [3]) Brit. Journ. of Photogr. 1896, p. 593.

empfohlen. Nun finden aber zwischen dem Formaldehyd, dem Natriumsulfat des Entwicklers und den Entwicklersubstanzen mit Phenolconstitution, wie Lumière und Seyewetz[1]) nachgewiesen haben, verschiedene Reactionen statt; es wird Alkali frei und dieses befördert die Oxydation der Entwicklersubstanzen an der Luft in hohem Mafse, wodurch Färbungen der Gelatine eintreten. Die Genannten empfehlen daher den Zusatz von Formaldehyd zu Entwicklern mit Phenolconstitution nicht. Eine Ausnahme bilden nur Paramidophenol und Methol.

Wie A. Helheim[2]) und vor ihm Schwartz und Merklin[3]) nachwiesen, wird durch den Zusatz von Formaldehyd zum Entwickler die Entwicklung beschleunigt, was Lumière und Seyewetz auf die Erhöhung des Alkaligehaltes der Lösungen durch die von ihnen studirten auftretenden Reactionen erklären (s. oben).

Für die Verwendung von hydrirten Oxychinolinen und Oxytoluchinolinen als Entwickler erwarben Lembach und Schleicher in Biebrich am Rhein ein deutsches Reichs-Patent[4]).

Die neuen Entwicklersubstanzen sollen stark reducirende Eigenschaften besitzen, selbst bei sehr grofser Verdünnung klar, detailreich und schnell arbeiten und dabei sehr haltbare Entwickler geben. Als Beispiel für die Herstellung solcher Entwickler aus den genannten Substanzen ist Folgendes angegeben: Man löse in 100 ccm Wasser 4 g Aetzkali und 25 g Natriumsulfit und füge zu dieser Lösung 10 g Tetrahydro-o-oxychinolin, so erhält man einen concentrirten haltbaren Entwickler, welcher zum Gebrauche mit der 10- bis 70fachen Menge Wasser zu verdünnen ist.

„Metacarbol“ ist der Name einer Entwicklersubstanz, welche von Amerika durch Chavant in den Handel gebracht und als Idealentwickler von amerikanischen Journalen gepriesen wird, ist ein reines salzsaures Paraphenylendiamin[5]), welche Substanz 1888 von Andresen als Entwickler gefunden und später wieder aufgegeben wurde, da es leicht Gelbschleier veranlafst, wenn Alkalicarbonate im Entwickler enthalten sind und nur mit Aetzalkalien genügende Kraft giebt, weshalb es von Eikonogen, Paramidophenol und anderen Entwicklersubstanzen verdrängt wurde.

Paraamidophenylglycin als Entwicklersubstanz wurde von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main zum Patente angemeldet[6]).

Salzsaures Paramidophenol giebt mit dreibasisch-phosphorsaurem Natron einen Rapidentwickler, ähnlich dem Rodinal; eine gute Vorschrift wäre folgende: A. Wasser 1000, Kaliumbisulfit 2, salz-

---

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1897, S. 30. — [2]) Photogr. Rundsch. 1896, S. 285. — [3]) Photogr. Arch. 1896, S. 353. — [4]) Ibid. Nr. 792. — [5]) Photogr. Wochenbl. 1896, S. 563. — [6]) Photogr. Mittheilungen, 33, 89.

saures Paramidophenol 20 g; B. Wasser 2000, Natriumsulfit 120, Pottasche 250 g. 1 Vol. A wird mit 2 Vol. B versetzt [1]). Glycin giebt mit dreibasischem Natriumphosphat einen Rapidentwickler [2]): Wasser 1000, dreibasisch-phosphorsaures Natron 130, Glycin 15, Natriumsulfit 40 g. Der Entwickler ist gut haltbar.

Als vorzügliches Mittel zur Loslösung der Schicht von Gelatinetrockenplatten in Form einer Haut erwies sich eine Lösung von Formaldehyd. E. Valenta [3]) empfiehlt zu diesem Zwecke das abzuziehende Negativ in einer Lösung, bestehend aus

Formaldehyd (40 Proc.)	10 g
Wasser	100 bis 200 g,

während 10 Minuten zu belassen, und dann zu trocknen.

Man legt die Trockenplatte dann auf einem Nivellirgestell vollkommen horizontal und übergiefst dieselbe mit schwach lauwarmer Gelatinelösung von folgender Zusammensetzung ungefähr 2 mm hoch:

Gelatine	75 g
Wasser	500 „
Glycerin	10 „

welches Gemisch vorher durch Flanell filtrirt wurde.

Die Platten werden nach dem Erstarren stehend getrocknet.

Das mit Gelatine übergossene, bereits trockene Negativ wird in eine Mischung von Glycerin (50), Alkohol (50) und Wasser (1000) gelegt und nach einiger Zeit (10 bis 15 Minuten genügen gewöhnlich) wird die Haut vom Glase abgezogen, was sehr leicht geht.

Um ein Verkrümmen beim Trocknen zu vermeiden, wird eine sorgfältig gereinigte Spiegelglasplatte von der Gröfse des Negativs mit 3 proc. Ledercollodion übergossen, in horizontaler Lage trocknen gelassen, die trockene Collodionschicht 1 bis 2 mm vom Rande am Umfange der Platte entfernt, nun das Hautnegativ mit der Gelatineseite feucht aufgelegt und aufgequetscht. Nach dem Trocknen schneidet man die Ränder rund herum ein und zieht die Haut vom Glase ab, was sehr leicht gelingt und ein ebenes Hautnegativ, welches keine Verkrümmungen zeigt, liefert.

W. H. Sherman [4]) empfiehlt an Stelle des zum Silbern von Albuminpapier gebräuchlichen Silberbades, welches aus einer 10 proc. Silbernitratlösung besteht, folgendes Silberbad zu verwenden: 60 Thle. Silbernitrat werden in 320 Thln. Wasser gelöst

---

[1]) Photogr. Wochenbl., S. 242. — [2]) Photogr. News 1896. Siehe über Natriumphosphat im Entwickler auch Referat in diesem Jahrbuch 1896, S. 546. — [3]) Photogr. Corresp. 1896. — [4]) Photogr. Times Alman. 1896, p. 145.

und 2,5 Thle. Citronensäure in 60 Thln. Wasser gelöst hinzugegeben; worauf die Lösung auf 640 Thle. mit Wasser verdünnt wird.

Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak so lange versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Silbercitrat gelöst ist. Dann wird Salpetersäure zugesetzt, bis das Bad nur mehr etwas trübe und gelblich gefärbt ist. Es reagirt in diesem Zustande sauer und wird so lange mit Ammoniak versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet und ein in dasselbe gebrachter Streifen blaues Lackmuspapier eben blau gefärbt bleibt. Das so hergestellte Silberbad soll kein Albumin lösen, während des Gebrauches nichts an Wirksamkeit einbüfsen, und sehr kräftige Copien liefern, welche sich leicht tonen lassen.

Einen Beitrag zur Prüfung der Copierpapiere lieferte v. Hübl[1]). Derselbe verwendet Papierscalenphotometer, wie dies von E. Valenta für diesen Zweck empfohlen wurde[2]). Die mit den zu prüfenden Papieren erhaltenen Copien werden mit einer „Normalscala" verglichen, wozu sich v. Hübl der graphischen Methode bedient. Die erhaltenen Curven geben Aufschlufs über den Charakter des Papiers, sowie über die Art der zu erzielenden Copien.

Dr. Backeland[3]) untersuchte das Verhalten von verschiedenen Silbercopien gegen Schwefelwasserstoff, indem er dieselben in einen Kasten brachte und daselbst Schwefelnatrium mit etwas Essigsäure befeuchtete. Unter dem Einflusse des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffes werden die Copien nach $^1/_2$ bis einigen Stunden verändert, und zwar: am raschesten im Tonfixirbade getonte Aristo- oder Celloidinbilder, viel später Albumincopien, worauf Aristo- oder Celloidinbilder, die in getrennten Bädern getont wurden, folgen; Bromsilber-Entwicklungsbilder sind besonders gut widerstandsfähig.

Zur Entwickelung von Aristopapiercopien empfiehlt R. Ed. Liesegang das Brenzcatechin, welches heute wesentlich im Preise niederer steht als vor einigen Jahren, und zwar:

A.	Wasser	250 ccm
	Krystall. essigsaures Natron	50 „
B.	Wasser	200 ccm
	Brenzcatechin	10 g

man mischt für weiche Bilder 10 A mit 10 B, für harte Bilder 25 A mit 25 B und 50 Wasser.

Die Bilder werden kräftig entwickelt und im Tonfixirbade getont[4]).

---

[1]) Atelier des Photogr. 1896, S. 25. — [2]) Siehe unser Referat in diesem Jahrb. 5, 548. — [3]) Photogr. Mitth. 33, 78. — [4]) Liesegang, Photogr. Archiv 1896, Nr. 791.

(Die Verwendung von Brenzcatechin zu diesem Zwecke wurde bereits 1893 von E. Valenta angeregt; Anmerk. d. Ref.)

Wellington und Ward empfehlen für ihr Chlorsilbergelatine-Auscopierpapier ein Goldbad mit phosphorsaurem Natron, ähnlich wie man es im Albuminprocefs anwendet. Es wird gemischt:

Wasser	8000	Thle.
Phosphorsaures Natron	40	„
Chlorgold	2	„

Das Bad mufs sofort verwendet werden, denn es verdirbt bald. Die Copien werden sehr gut gewaschen, bevor man sie in das Goldbad bringt; sobald sie genügend vergoldet sind, bringt man die Bilder, ohne sie zu waschen, in ein Bad von Kochsalz (1 : 20), dann wäscht man und fixirt in einem alaunhaltigen Fixirbade, um die Gelatineschicht zu härten.

Bezüglich Tonung der Silbercopien in Tonfixirbädern, welche Alaun oder Blei enthalten, stellt Bothamley die Theorie auf, dafs in beiden Fällen die Bildung von Silbersubsulfid auftritt, welches durch langsames Umsetzen in das hellere Silbersulfid das Vergilben der Bilder im Laufe der Zeit zur Folge hat[2]). (Wie E. Valenta nachwies, wird durch die Gegenwart von Goldsalzen in Bleitonfixirbädern in genügender Menge die Bildung des Silbersubsulfides in den Hintergrund gedrängt und sind so getonte Drucke daher dem Verderben in weit geringerem Mafse ausgesetzt; Anmerk. d. Ref.).

Die schon mehrfach geäufserte Idee: selbsttonende photographische Papiere durch Mischen von photographischen Schichten mit Goldplatinsalzen, welche beim Fixiren selbstthätig die Copien tonen, herzustellen, war neuerdings Gegenstand eines Patentes von Schoenfelder und Kehle (Brit. Journ. Phot., 19. Juli 1896; Bull. Soc. franç. 1896, p. 325). Sie versetzen 720 ccm eines dreiprocentigen Rohcollodions mit 10 ccm einer Lösung von Chlorgold (Chlor-Iridium, Chlor-Rhodium, Chlor-Osmium, Chlor-Palladium, Chlor-Platin) 15 : 240 in Alkohol gelöst, fügen 3 g Citronensäure, Weinsäure u. s. w. gelöst in 3 ccm Alkohol zu; 15 g Silbernitrat in 50 ccm schwachem Alkohol, 1,5 g Chlorstrontium, Chlorbaryum oder Chlorzirkonium in 3 ccm Alkohol und 3 ccm Glycerin oder Ricinusöl. Damit wird das Papier überzogen, copirt, und ohne zu vergolden, fixirt. — Dieselbe Methode soll auch für Gelatineschichten geeignet sein.

Copien auf Colloidinpapier nehmen, wenn dieselben ausfixirt, gut gewaschen und dann in einem geeigneten Rhodangoldtonbade getont werden, blaue Färbungen an, wie Presnowsky bei Ver-

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 53. — [2]) Brit. Journ. of Photogr., Mai 1896.

suchen, welche er mit Wiener Celloidinpapieren anstellte, zuerst fand. A. Lainer[1]) empfiehlt zum Zwecke der Blautonung statt Goldrhodanid das Rhodanür zu verwenden, da dieses gestattet, 3 At. des Silbers im Bilde durch 1 At. Gold zu ersetzen, während das Rhodanid nur 1 At. Gold an Stelle von 3 At. Silber substituirt und daher blaustichigere Töne giebt[2]). A. Lainer giebt folgendes Verfahren zur Herstellung eines Tonbades für blaue Töne an: Man löst 2 g Rhodanammonium in 20 ccm Wasser und erwärmt zum Sieden, dann werden in kleinen Portionen 30 ccm erwärmte, 1 proc. Goldchloridkaliumlösung (oder einfacher 24 ccm einer Lösung des überall leicht erhältlichen braunen Chlorgoldes 1:100 ccm; d. Ref.) zugesetzt, 5 ccm der so erhaltenen farblosen Lösung von Ammoniumgoldrhodanür werden mit 100 ccm 5 proc. Rhodanammoniumlösung vermischt, zum Zwecke der Blautonung verwendet.

A. Kelly und H. Humley führten als neues Tonungssalz das Kaliumpalladiumchlorür (K_2PdCl_4) ein. Dasselbe giebt in Combination mit Citronensäure und Kochsalz gute Resultate, z. B.:

Kaliumpalladiumchlorür	5	Thle.
Kochsalz	50	"
Citronensäure	50	"
Wasser	12 000	"

Die in diesem Bade getonten Silbercopien nehmen sepiabraune bis schwarze Töne an, worauf wie gewöhnlich fixirt wird.

Das Kaliumpalladiumchlorür wird dargestellt durch Auflösen von Palladiumchlorid in salzsäurehaltigem Wasser, Zusatz der berechneten Menge Kaliumchlorid, Eindampfen im Wasserbade und und entsprechend starkes Erhitzen des Trockenrückstandes[3]).

Ein Verfahren der Tonung mit Eisen- und Kupfersalzen für Diapositive auf gewöhnlichen Trockenplatten, sowie für Bromsilbergelatine- oder Mattcelloidinpapiercopien beschreibt R. Namias[4]). Das fixirte Positiv wird gewaschen und hierauf mit Wasser, welches 2 bis 3 pro Mille Salpetersäure enthält, behandelt. Hierauf wird in folgendem Tonbade getont: 6 ccm einer Lösung von 40 Thln. Ferrioxalat in 100 Thln. Wasser werden mit 1 Liter Wasser verdünnt und 1 bis 2 g pulverisirtes Nitroprussidnatrium zugesetzt. Man erhält in diesem Tonbade bläuliche bis dunkelblaue Töne, je nach der Dauer der Einwirkung. Die Bilder dürfen nicht länger als fünf Minuten gewaschen werden.

Verwendet man 20 bis 25 ccm einer Lösung von 30 g Kupferchlorid, 50 g H_2O und so viel Ammoniak, bis der entstandene

[1]) Photogr. Corresp. 1896, S. 591. — [2]) Siehe E. Valenta, Die Behandlung der für den Auscopierprocefs bestimmten Emulsionspapiere, Halle a. S., Knapp, S. 31. — [3]) Photogr. News 1896, p. 423. — [4]) J. Dilettanti di fotographie 1896.

Niederschlag gelöst ist, worauf auf 100 ccm mit Wasser verdünnt wird, mit 1 Liter Wasser verdünnt als Tonbad, nachdem man derselben früher 2 bis 3 g pulverisirtes Nitroprussidnatrium zugesetzt hatte, so erhält man kupferrothe Töne. Combinationen beider Bäder geben violette Färbungen, welche besonders bei Diapositiven sehr gut wirken sollen.

Lubosher[1]) empfiehlt zur Erzielung von warmen braunen Tönen bei Bildern auf Bromsilberpapier, das Silber des Bildes in Schwefelsilber überzuführen. Zu diesem Zwecke bringt er die Copien nach dem Fixiren in eine Schale, welche eine Lösung von Fixirnatron (10) und Alaun (1) in Wasser (80) enthält, und erwärmt dieselbe langsam.

Ein neues Auscopirverfahren für Silberbilder auf Seiden-, Atlas-, Leinen- oder Baumwollstoffen arbeitete A. Cobenzl[2]), Chemiker in Höchst a. M., aus. Derselbe verwendet zur Präparation der Seide eine 1 proc. Abkochung von isländischem Moos, welches 2 Proc. Chlorammonium enthält. Sensibilisirt wird mit einer Lösung von 30 Thln. Silbernitrat und 10 Thln. Citronensäure in 100 Thln. Wasser. Getont wird im Rhodangoldtonbade. Die Bilder sind brillant; die präparirte Seide gelangt in den Handel.

Ueber die Löslichkeit des Silbers in Fixirnatron stellte Sexton Untersuchungen an und fand, dafs fein vertheiltes Silber in Fixirnatronlösung löslich sei[3]). Dies wurde von Ch. White bestritten, von A. Lewy bestätigt; in neuester Zeit wurde diese Frage durch die Versuche von A. Haddon und B. Grundy[4]) entschieden, welche feststellten, dafs Fixirnatronlösung fein vertheiltes Silber, aber nur bei Luftzutritt zu lösen vermag, indem dasselbe zuerst in Schwefelsilber umgewandelt wird, welches durch Oxydation in Silbersulfat übergeht, das sich im Fixirnatron auflöst, indem das bekannte lösliche Doppelsalz gebildet wird.

Nach Ch. Jones[5]) ist das beste Mittel zur Zerstörung des Fixirnatrons in Negativen, die Platte nach dem Fixiren und Waschen einige Minuten in einer Mischung von sehr verdünnter Salzsäure und Alaun zu baden.

Die „Willis and Clements Comp." bringt für die Zwecke der Herstellung von Platindrucken auf Seide und Atlas zwei Flüssigkeiten zur Präparation in den Handel, welche zu

---

[1]) The Brit. Journ. of Photogr. 1896. — [2]) Photogr. Corresp. 1896, S. 552. — [3]) Siehe unser Referat in diesem Jahrb. f. 1896, 5, 550. — [4]) The Brit. Journ. of Photogr. 1896, p. 7 u. 52. — [5]) Photography, April 1896.

gleichen Theilen gemischt auf das zu sensibilisirende Gewebe aufgetragen werden.

Darauf wird getrocknet, unter einem Negative belichtet und mit einem Kaliumplatinchlorür haltenden Entwickler hervorgerufen.

Die beiden Flüssigkeiten sind nach Dr. Stebbins[1]) wie folgt zusammengesetzt:

„Solar"-Eisenlösung A:

Ferrioxalat	28,0
Chlorwasser	21,5
Wasser	50,5

„Solar"-Eisenlösung B:

Quecksilberchlorid	0,6
Wasser	99,4

Ueber die Verwendung verschiedener Eisensalze im Lichtpauseverfahren schrieb E. Valenta[2]). Der Genannte untersuchte die Wirkung der Zusätze von verschiedenen Salzen zur gewöhnlichen Präparationsflüssigkeit für Cyanotyppapiere. Als solche verwendete er bei den Versuchen eine Lösung, bestehend aus Ferricyanammonium (braun) in Wasser (10 : 40 bis 50) und eine solche von Ferricyankalium (8 : 40 bis 50). Das damit präparirte Papier hält sich gut, ist aber ziemlich unempfindlich. Die Empfindlichkeit wird erhöht durch Zusätze von Ferrioxalat (Maxim. 1 ccm der 20 proc. Lösung auf 20 ccm Präparationsflüssigkeit). Von den Doppelsalzen des Eisenoxalates (Kalium-, Natrium- und Ammoniumferrioxalat) eignet sich nur das Ammondoppelsalz zur Erhöhung der Empfindlichkeit.

Valenta fand ferner, dafs die im Handel vorfindlichen Verbindungen des Eisencitrates mit Ammoniumcitrat (das braune und das grüne Ferriammoniumcitrat) mit den reinen Salzen, deren Zusammensetzung nach Rother den Formeln $FeC_6H_5O_7 . (NH_4)_3C_6H_5O_7$, $FeC_6H_5O_7(NH_4)_2C_6H_6O_7$ und $FeC_6H_5O_7 . (NH_4) . C_6H_7O_7$ entspricht, nicht übereinstimmt, und ermittelte die den von ihm zu Versuchen verwendeten Doppelsalzen zukommende Zusammensetzung als den Formeln $4 FeC_6H_5O_7 . 3 (NH_4)_3C_6H_5O_7 . 3 Fe(OH)_3$ für das braune und $5 FeC_6H_5O_7 . 2 (NH_4)_3C_6H_5O_7 . NH_4C_6H_7O_7 + 2 H_2O$ für das grüne Salz entsprechend.

Zu den Zwecken der Herstellung von Lichtpausepapieren wird gewöhnlich das braune Salz verwendet; nach den Versuchen Valenta's erhält man aber mit dem grünen Salze Papiere, welche eine achtmal so grofse Empfindlichkeit, als jene der mit dem braunen Salze hergestellten Papiere aufweisen.

---

[1]) Journ. of the Soc. of Amat. Photogr. of Y. 1896. — [2]) Photogr. Corresp. 1897.

Die vortheilhafteste Präparationsflüssigkeit bei Verwendung des grünen Salzes besteht aus:

A.	Grünem Ferriammoniumcitrat . . .	12,5	Thle.
	Wasser	50,0	„
B.	Ferricyankalium	4,5	„
	Wasser	50,0	„

Die beiden Flüssigkeiten werden zum Gebrauche zu gleichen Theilen gemischt.

Ueber die Haltbarkeit sind Versuche im Gange.

Pigmentdrucke lassen sich verstärken, wenn man dieselben mit Gallussäure- und Eisensalzlösungen behandelt (Warneke). Auch Kaliumhypermanganat dient zu diesem Zwecke.

So verstärkte Bilder können durch Einlegen in eine Oxalsäurelösung wieder abgeschwächt werden.

Die Anzahl der Tonabstufungen (Umfang der Gradation), welche man mit Pigmentpapier erhält, kann verändert und auf diese Art das Papier zur Herstellung von weichen Copien nach harten Negativen brauchbar gemacht werden, wenn man nur ein Viertel der normalen Zeit copirt und die Copien vor dem Entwickeln sechs Stunden liegen läfst (Abney)[1]).

Das Aluminium findet in neuester Zeit Anwendung zur Herstellung von Lichtdruckplatten; es ersetzt dabei das gebrechliche Glas nicht nur vollkommen, sondern bietet noch den Vortheil, dafs es ein Nachsehen des Copirgrades während des Copirens gestattet und dafs es sehr schöne Drucke liefert, wie Versuche, welche an der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien von A. Albert[2]) durchgeführt wurden, gezeigt haben.

Die mit diesen dünnen Platten hergestellten Drucke zeichnen sich durch exacte Wiedergabe der Details und grofse Schärfe der Bilder aus. Das Verfahren ist im Allgemeinen dasselbe, nur sind in Folge Löslichkeit des Aluminiums in Alkalien kleine Modificationen nothwendig, welche aber keinerlei Erschwerung des Betriebes bedingen.

---

[1]) Journ. of the Camera-Club 1986. — [2]) Photogr. Corresp. 1896.

SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

AUTORENREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Druckfehler.

S. 138, Z. 7 des Textes von oben lies Rapinsäure statt Rupinsäure.
S. 204, Z. 2 der Anmerkung lies Frank statt Franck.
S. 284, Z. 26 v. o. lies Peiner Walzwerk.

